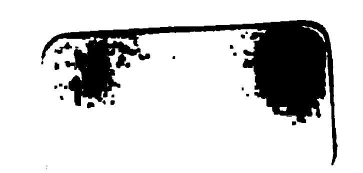
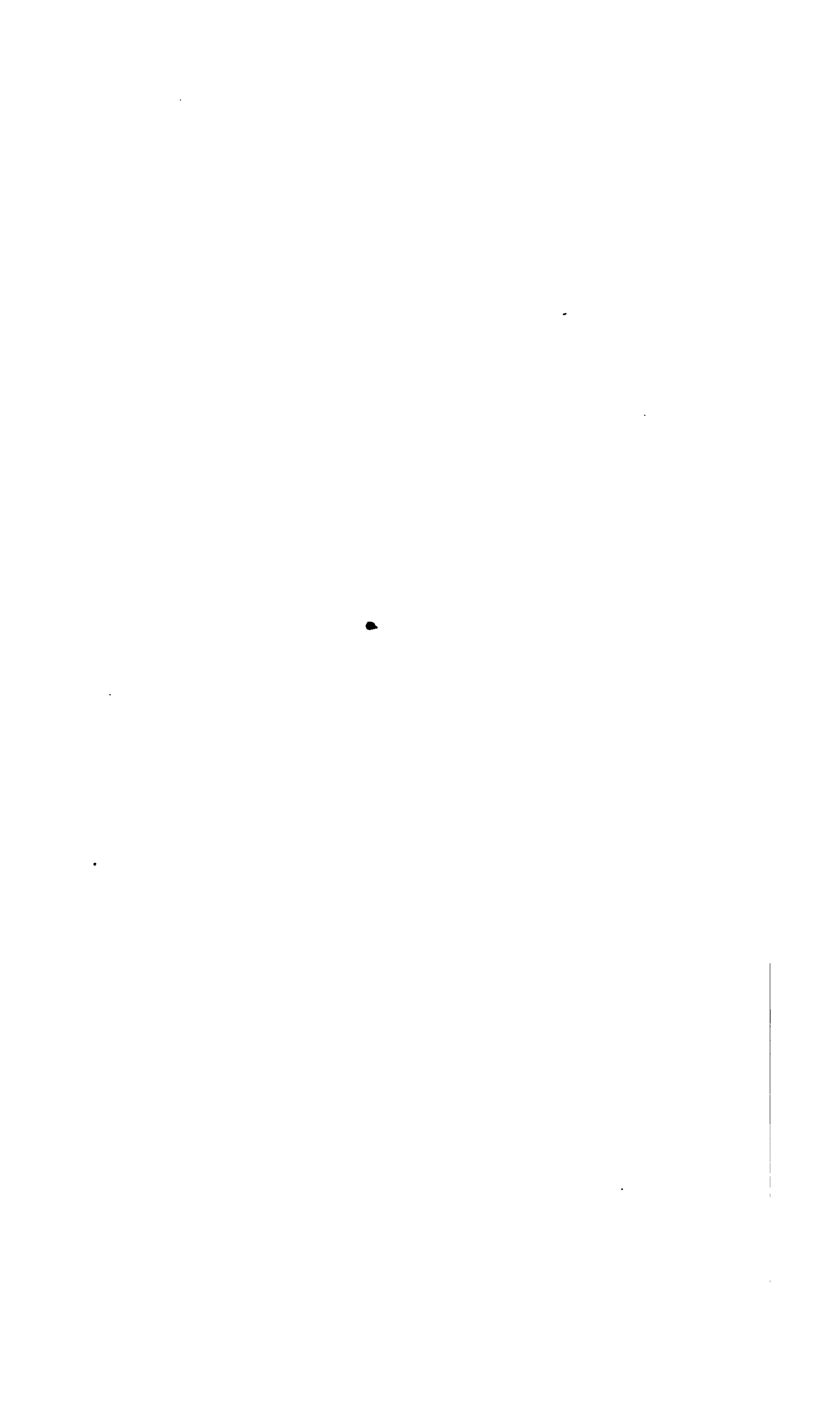
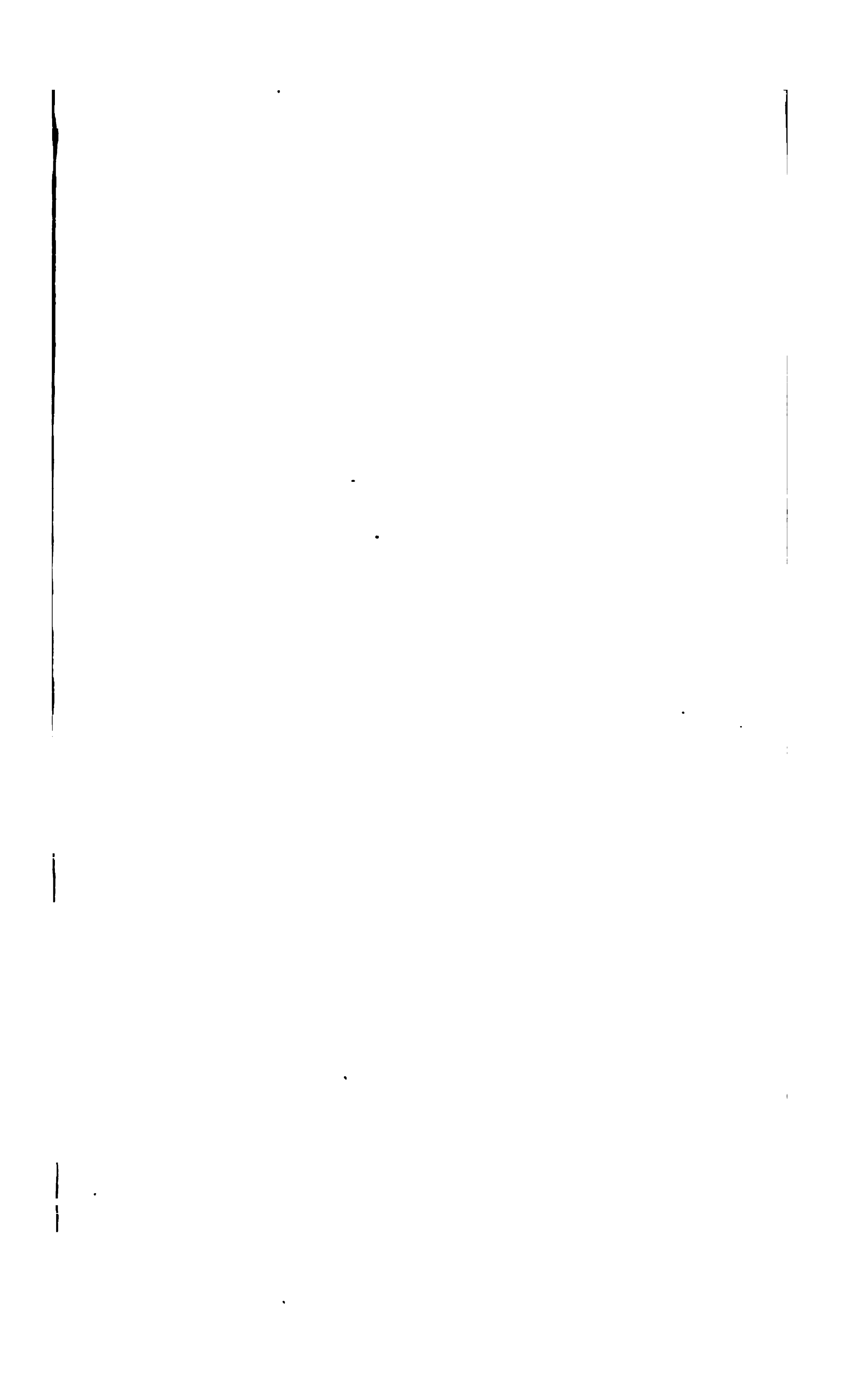












Geschichte

der

Wissenschaften in Deutschland.

Neuere Zeit.

Zehnter Band.

Entwickelung der Chemie

von

Hermann Kopp.

AUF VERANLASSUNG
UND MIT
UNTERSTÜTZUNG
SEINER MAJESTÄT
DES KÖNIGS VON BAYERN
MAXIMILIAN II.



HERAUSGEGEBEN
DURCH DIE
HISTORISCHE COMMISSION
BEI DER
KÖNIGL. ACADEMIE DER
WISSENSCHAFTEN.

München, 1873.
R. Oldenbourg.

Die Entwickelung

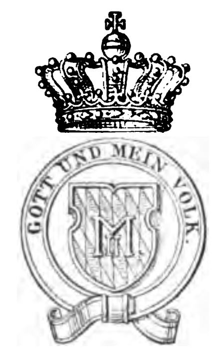
der

Chemie in der neueren Zeit

von

Hermann Kopp.

AUF VERANLASSUNG
UND MIT
UNTERSTÜTZUNG
SEINER MAJESTÄT
DES KÖNIGS VON BAYERN
MAXIMILIAN II.



HERAUSGEGEBEN
DURCH DIE
HISTORISCHE COMMISSION
BEI DER
KÖNIGL. ACADEMIE DER
WISSENSCHAFTEN.

München, 1873.
R. Oldenbourg.

Geschichte

der

Wissenschaften in Deutschland.

Neuere Zeit.

Zehnter Band.

Entwickelung der Chemie

von

Hermann Kopp.

AUF VERANLASSUNG UND MIT UNTERSTÜTZUNG SEINER MAJESTÄT DES KÖNIGS VON BAYERN MAXIMILIAN II.



HERAUSGEGEBEN DURCH DIE HISTORISCHE COMMISSION BEI DER KÖNIGL. ACADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

München, 1873.
R. Oldenbourg.

Die Entwickelung

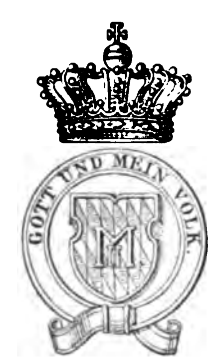
der

Chemie in der neueren Zeit

von

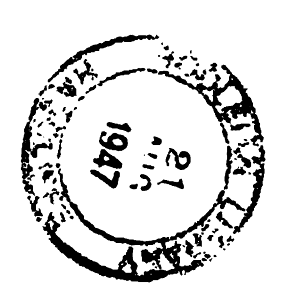
Hermann Kopp.

AUF VERANLASSUNG
UND MIT
UNTERSTÜTZUNG
SEINER MAJESTÄT
DES KÖNIGS VON BAYERN
MAXIMILIAN II.



HERAUSGEGEBEN
DURCH DIE
HISTORISCHE COMMISSION
BEI DER
KÖNIGL. ACADEMIE DER
WISSENSCHAFTEN.

München, 1873.
R. Oldenbourg.



Vorwort.

Die vorliegende „Entwickelung der Chemie in der neueren Zeit“ (die Bezeichnung „Geschichte“ war wegen der Möglichkeit der Verwechselung mit meiner früher veröffentlichten „Geschichte der Chemie“ zu vermeiden) zum Abschlusse zu bringen, ist mir erst später möglich gewesen, als ich gehofft hatte. Zum Theil ist Dies durch Umstände veranlaßt, die mich zeitweise von dieser Arbeit abhielten, namentlich aber auch durch die Schwierigkeiten, welche sich mir bei der Darlegung der Entwickelung der allgemeineren Lehren in der der Gegenwart näheren Zeit ergaben. Es ist nicht leicht, den Wechsel der Vorstellungen, welche in einer Wissenschaft wie die Chemie in rascher Folge Geltung gewannen, objectiv für diejenige Zeit darzulegen; die man selbst in Beschäftigung mit dieser Wissenschaft durchlebt hat. Naturgemäß vollzieht sich das Vorschreiten in der Erkenntniß in verschiedenen Individuen anders, und ist bei ihnen die Befähigung eine ungleiche, einerseits neu Gebotenes sofort seinem ganzen Werthe nach zu würdigen, andererseits sich vor der Annahme neuerer aber weniger richtiger oder noch nicht genügend bewiesener Meinungen zu wahren; zu derselben Zeit, wo der Eine gewisse neue Ansichten als bereits festgestellte anerkennt, beur-

theilt sie ein Anderer als noch unreife wenn nicht als irreführende Speculationen, und eine dem Einen noch feststehende Lehre ist da einem Anderen ein bereits überwundener Irrthum. In so fern vollzieht sich die Ausbildung des Wissens: welche Vorstellungen als die zur Zeit am Besten begründeten zu betrachten seien, in verschiedenen Individuen ungleich. Hohes Interesse kann es haben, zu erfahren, wie sie bei einem bedeutenden Repräsentanten der Wissenschaft statt hatte: wann Dieser etwas Neues erfaßte oder als richtig zugestand, wie bei Diesem der Einfluß vorher gewonnener Ueberzeugung später von Anderen vorgebrachten Anschauungsweisen gegenüber schützend oder hemmend wirkte. Aber wäre auch einer in dem vorliegenden Falle nicht zutreffenden Voraussetzung genügt, so würde hier doch nicht die Aufgabe sein, zu erzählen, wie für einen Einzelnen sich die Ausbildung seines Wissens gestaltete und wie zu verschiedenen Zeiten seine eigenen Arbeiten und die von Anderen gebrachte Vermehrung der chemischen Kenntnisse und der vorgeschlagenen Gesichtspunkte, unter welchen sie zusammenzufassen seien, gerade sein Urtheil ausfallen ließen, sondern die Darlegung ist hier zu versuchen, wie die Entwickelung des chemischen Wissens und namentlich der allgemeineren chemischen Lehren überhaupt statt hatte. Daß ich sie innerhalb der Reihe von Jahren, während deren ich sie miterlebte, keineswegs zu jeder Zeit und bezüglich jeder Frage dem von der späteren Zeit Gelehrten entsprechend richtig aufgenommen habe, brauche ich nicht zu sagen, welche Mühe ich mir auch gab, dem Vorschreiten der Chemie im Ganzen, und so lange die Verpflichtung zu getreuer Berichterstattung dazu aufforderte auch bis in die Einzelheiten zu folgen. Ich war jetzt nach besten Kräften bestrebt, auch für die neuere Zeit die Fortschritte der Chemie und besonders, was auf wichtiger gewesene oder gewordene allgemeinere Lehren Bezug hat, so objectiv darzulegen, als ob es einer entfernteren Zeit angehöre.

Dafür, bis wann diese Darlegung hier zu versuchen sei, konnte ich nicht das Eintreten der Chemie in eine neue Epoche als Haltpunkt wählen; seit lange ist die Entwickelung dieser Wissen-

schaft, wie auch die in ihr herrschenden Lehren wechselten, eine continuirliche. Wenn auch nicht in diesem Buche die jetzt zu Geltung gekommenen Lehren vorzutragen sind, so ist doch in ihm über die Begründung derselben zu berichten. Ich habe Dies bis zu 1858 etwa zu thun versucht, zu welcher Zeit mir die Chemie die wesentlichen Grundlagen Dessen, was als Richtschnuren der verschiedenen jetzt vorzugsweise eingehaltenen Betrachtungsweisen abgebend angesehen werden mag, erlangt zu haben scheint. In welchem Sinne Dies gesagt und daß damit der Würdigung der Wichtigkeit, welche später vorgebrachten aber immerhin noch auf jenen Grundlagen beruhenden Auffassungen zukommt, nicht vorgegriffen ist, kann einem Mißverständnisse nicht wohl unterliegen.

Bei dem Abschlusse dieses Versuches tritt mir besonders deutlich entgegen, mit wie vielen auch mir erkennbaren Mängeln derselbe behaftet ist. Ich habe mich an einzelnen Stellen des vorliegenden Buches bereits über die Schwierigkeiten ausgesprochen, die sich bei der Ausarbeitung mir als nicht überwindbare entgegenstellten. Ich will das da Gesagte hier nicht wiederholen, aber einen Hauptmangel habe ich auch an dieser Stelle hervorzuheben: daß der Bericht über das Vorschreiten und die Vermehrung des auf Thatsachen Bezüglichen so zurücksteht gegen den die Deutung und Zusammenfassung von Thatsachen betreffenden: in dem ersteren manches Wichtige nur sehr kurz oder gar nicht besprochen ist, während der letztere öfters selbst Nebensächliches, wenn auch nur nebenbei, berührt. Aber wenn es möglich ist (und ich darf nicht läugnen, daß es möglich sein könne), eine Darlegung der Erweiterung des empirischen Wissens auf dem Gebiete der Chemie innerhalb des hier zulässigen Raumes ebenso relativ vollständig und zusammenhängend zu geben, wie die des Wechsels der vorzugsweise zu Ansehen gekommenen theoretischen Lehren, so muß ich doch bekennen, daß mir die Gabe versagt ist, Solches zu leisten. Ueberwiegend ist deßhalb in dem vorliegenden Buche die Geschichte dieser Lehren behandelt, und fast nur für das auf sie Bezügliche habe ich literarische Nachweisungen gegeben, während diese für Thatsachen

Betreffendes weggelassen wurden, schon weil sie aus allgemein verbreiteten Werken leicht zu entnehmen sind. Findet man, daß manche der vielen Citate hätten wegbleiben und dafür an manchen anderen Stellen solche hätten stehen können, so bin ich gewiß der Letzte, der Das bestreitet.

Die Geschichte der chemischen Lehren ist bekanntlich in neuerer Zeit der Gegenstand mehrerer Schriften, namentlich der von Wurtz und von Ladenburg gewesen. Jeder Schriftsteller wird natürlich die Bearbeitung eines solchen Thema's in einer ihm eigenthümlichen Weise versuchen, und wenn jene Schriften manches Ergänzende — besonders auch im Weitergehen über die Zeit hinaus, bei welcher aufzuhören ich für angemessen hielt — für das in dem vorliegenden Buche Gebotene haben, bringt das letztere wohl auch für den Inhalt der ersteren einige Vervollständigung.

Wenn ich vorhin einen erheblichen Vorwurf, welcher meiner Arbeit zu machen ist, ausdrücklich als einen vollberechtigten anerkennen mußte, so befürchte ich andererseits kaum den, welchen ausschließliche Berücksichtigung von Aeußerlichem veranlassen könnte: daß in diesem Theile der „Geschichte der Wissenschaften in Deutschland" der Pflege und Entwickelung der Chemie in Deutschland nicht mehr Beachtung zugewendet ist, als der Beschäftigung mit ihr in anderen Ländern sammt den da erlangten Resultaten. Die Chemie gehört eben auch zu denjenigen Zweigen des Wissens, die weder dem Gegenstande, noch der Art der Behandelung desselben, noch der Form nach, in welcher die gewonnenen Ergebnisse Ausdruck erhalten, etwas Einer bestimmten Nation Zugehöriges sein können, wenn nicht diese Nation in vollständigster Abgeschlossenheit die Früchte des Forschens zu vermehren sucht; die Entwickelung der Chemie in Deutschland ist, gerade in der hier zu betrachtenden Zeit, in steter Wechselwirkung mit Dem, was auswärts geleistet wurde, vor sich gegangen. Ich halte es für unnöthig, hierbei zu verweilen; nur die Ueberzeugung auszusprechen sei noch gestattet, daß, falls Einer etwa von der Absicht ausginge, die Geschichte einer solchen Wissenschaft

vom nationalen Standpunkt aus zu schreiben, er — vorausgesetzt, daß er der für eine derartige Arbeit aufzuwendenden Mühe sich gewissenhaft unterzöge — doch schließlich Etwas von Befriedigung nur dann empfinden würde, wenn er sich zu der vor 1700 Jahren von Lucian gegebenen Vorschrift bekehrte: der Geschichtschreiber solle sich als keiner besonderen Heimath angehörig, als keines Staates Bürger zeigen.

Verschiedener Völker wie verschiedener Zeiten Leistungen sind hier zu überblicken, wechselnde Vorstellungen, deren Aufeinanderfolge gerade in den letzten Decennien am Raschesten statt hatte, im Zusammenhange damit, wie neue Autoritäten in der Wissenschaft neben ältere oder an die Stelle derselben traten. Manche unter den Autoritäten wurden abgerufen mitten aus dem Kampfe mit neueren Ideen, Manche aus dem Streite mit dem vor ihnen Geltenden gerade zu der Zeit, wo der Sieg sich ihnen zuneigte. Manchen war es vergönnt, noch zuzuschauen den mächtigen Fortschritten, welche auf der wesentlich durch sie eröffneten und geebneten Bahn nachher noch die Wissenschaft machte. Bei dem Abschlusse dieses Versuches, solchen Wechsel der Ansichten zugleich mit der ihn bedingenden Thätigkeit und dem Einflusse der Koryphäen der Chemie zu schildern, trifft mich schwer die Nachricht von dem Hinscheiden der Hervorragendsten Eines: Liebig's.

Keinem ist es für lange beschieden, sich der Erweiterungen des Wissens zu freuen, welche die Zukunft bringen wird. Die Alchemisten vergangener Jahrhunderte bemühten sich, das Lebens-Elixir darzustellen: ein Mittel, welches den Menschen eine unbegrenzte Zeit hindurch körperlich und geistig gesund erhalte. Es ist nicht nöthig, auf Betrachtungen einzugehen, in wie fern damit dem Individuum eine Wohlthat erwiesen wäre oder nicht, in wie fern der Wissenschaft ein Nutzen bei so lange fortgesetzter Beschäftigung derselben bedeutenden Individuen mit ihr. Jene Bemühungen waren vergeblich; die Erfahrungen und Ansichten der Zukunft durch Verlängerung unseres Lebens in diese hinein, vorwärts, uns zu eigen zu machen, steht nicht in unserer Macht. Wohl aber vermögen wir unser Leben in gewissem

Sinne rückwärts zu verlängern, indem wir uns die Erfahrungen Derer, die vor uns da waren, aneignen und die Ansichten derselben so kennen lernen, wie wenn wir Zeitgenossen von ihnen gewesen wären. Das Mittel dazu ist auch ein Lebens-Elixir; möge der hier gebotene Versuch, von ihm Vortheil ziehen zu lassen, mit Nachsicht beurtheilt werden.

Heidelberg im April 1873.

Hermann Kopp.

Inhaltsverzeichniß.

Einleitung.

Die Chemie ist die Lehre von der Zusammensetzung der Körper. Ihre Aufgabe ist die Erkenntniß, wie die verschiedenen Körper zusammengesetzt sind und ihre Verschiedenheit auf ungleicher Zusammensetzung beruht, wie sie zusammengesetzt werden, und welche Aenderungen ihre Zusammensetzung unter gewissen Umständen erleidet.

Bekannt ist, daß die Richtung geistiger Beschäftigung, welche als Chemie bezeichnet wurde, nicht immer die Lösung dieser Aufgabe als hauptsächlichstes Ziel sich vorgesetzt hatte, sondern während langer Zeit der Verfolgung anderer Probleme zugewendet war, für deren erfolgreiche Bearbeitung die Kenntniß der Zusammensetzung der Körper als Hülfsmittel erschien und insofern selbst angestrebt wurde. Die künstliche Erzeugung von Gold und Silber, die Umwandlung unedler Metalle in diese edlen Metalle betrachtete die Chemie als ihre eigentliche Aufgabe von der Zeit an, wo die in dem Alterthume vereinzelt dastehenden Kenntnisse chemischer Thatsachen in dem Streben nach Einem bestimmten Ziele zuerst zusammengefaßt erscheinen, bis in den Anfang des sechszehnten Jahrhunderts. Diesem Streben erst zugesellt, dann sich mehr und mehr von ihm abwendend steht von

Beitrag zur besseren Erkenntniß des Einzelnen auch die Wissenschaft als Ganzes vorschreiten läßt. Und ebensowenig kann hier auf ausführlichere oder vollständigere Darlegung der Anwendungen der Chemie eingegangen werden, welche durch die Fortschritte dieser Wissenschaft auf anderen Gebieten der geistigen Thätigkeit ermöglicht wurden, und des Zusammenhanges der Chemie mit anderen Wissenschaften, welche gerade in der uns vorzugsweise beschäftigenden Zeit, was die Zahl der Berührungsstellen und die Innigkeit der Beziehungen betrifft, stetig zugenommen hat.

zusammenhängenderen und vollständigeren historischen Betrachtung einzugehen, so nothwendig ist es, über die damals gehegten allgemeineren Ansichten bezüglich der Zusammensetzung der Körper einleitungsweise zu berichten. — Für jene, vorzugsweise hier zu betrachtende Zeit stellen sich die Methoden der Forschung und die Ansichten, welche bis zu dem letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts ganz besonders in Geltung waren, den nachher zur Anerkennung gebrachten vielfach einander in solcher Weise gegenüber, daß wohl selbst daran gezweifelt worden ist, ob die Geschichte der Chemie als einer Wissenschaft weiter als bis zu dem eben genannten Zeitpunkt zurück zu führen sei. Doch auch bei anderer Beurtheilung der früheren Leistungen und bei Anerkennung, daß sie wesentlich die Chemie als Wissenschaft auffaßten und förderten, ist hier nicht für jene frühere und für diese neuere Periode die Darlegung der Ansichten und des Wechsels derselben in gleicher Ausführlichkeit zu geben: für jene frühere Periode werde ich mehr zusammenzufassen suchen, was sie leistete und wie sie spätere Fortschritte vorbereitete; für diese neuere habe ich eingehender zu untersuchen, welche Fortschritte der Erkenntniß sie brachte und sich an einander reihen ließ. — Aber auch innerhalb dieser Zeit, für welche die Entwickelung der Chemie hier hauptsächlich geschildert werden soll, wird uns in erster Linie die Betrachtung der nach einander herrschenden allgemeineren Ansichten über die Zusammensetzung der Körper beschäftigen, und auf die Besprechung oder auch nur Erwähnung einzelner Untersuchungen kann hier nur in so weit eingegangen werden, als sie zu der Aufstellung und Begründung, der Geltung und dann der Reform solcher allgemeinerer Ansichten Beziehung haben oder für sie characteristisch sind. Es ist davon abzustehen, hier eine vollständigere Angabe der Leistungen auf dem Gebiete der Chemie zu versuchen, und der Uebelstand ist hinzunehmen, daß eine große Zahl von Arbeiten hier unbesprochen und selbst unerwähnt bleiben muß, die an sich und für die Förderung des chemischen Wissens auf einzelnen Abtheilungen dieses Gebietes von großer Wichtigkeit waren und für deren jede gilt, daß ein

Beitrag zur besseren Erkenntniß des Einzelnen auch die Wissenschaft als Ganzes vorschreiten läßt. Und ebensowenig kann hier auf ausführlichere oder vollständigere Darlegung der Anwendungen der Chemie eingegangen werden, welche durch die Fortschritte dieser Wissenschaft auf anderen Gebieten der geistigen Thätigkeit ermöglicht wurden, und des Zusammenhanges der Chemie mit anderen Wissenschaften, welche gerade in der uns vorzugsweise beschäftigenden Zeit, was die Zahl der Berührungsstellen und die Innigkeit der Beziehungen betrifft, stetig zugenommen hat.



Die Entwickelung der Chemie bis gegen das Ende des siebenzehnten Jahrhunderts.

Bei den Völkern des Alterthums, an deren Wissen sich später wesentlich das der Abendländer anschloß: bei den Griechen und bei den Römern finden wir empirische Kenntniß zahlreicher chemischer Thatsachen, aber ohne Zusammenfassung derselben in der Benutzung zur Aufstellung einer theoretischen Ansicht oder in dem Streben, eine gewisse Aufgabe zu lösen. Die damals bekannten chemischen Thatsachen waren auf dem Gebiete der Technik und der Pharmacie erworben; welche durch Zufall, welche durch mehr absichtlich angestellte Experimente erkannt waren, ist größtentheils ungewiß. Die Experimentirkunst war wenig ausgebildet; wissenschaftlich Strebende wandten sich vorzugsweise der Speculation zu, und benutzten zur Erkenntniß dessen, was die Erfahrung lehre, mehr die Beobachtung: die Beachtung des dem Wißbegierigen ohne Einwirkung des Letzteren auf das zu Constatirende sich Bietenden, als die Anstellung von Versuchen: das bewußte Hervorbringen und Abändern der Umstände, unter welchen etwas zu Constatirendes sich zeigt. Ob Einzelne unter den griechischen Forschern auf dem Wege experimentalen Arbeitens weiter vorgedrungen seien; ob die so erlangten Resultate einen Theil des als Magie bezeichneten Geheimwissens ausmachten; ob darunter auch die Chemie Betreffendes enthalten sein mochte: solche Fragen aufzuwerfen bieten einzelne Stellen in Schriftstellern des Alterthums allerdings Anlaß, aber zu ihrer Beantwortung fehlen uns die Anhaltspunkte.

Eine Aufzählung der chemischen Thatsachen, von welchen die

Alten Kenntniß hatten, eine Erörterung, wie diese Kenntniß vereinzelter Thatsachen auch eine mehr oder weniger beschränkte war, ist hier nicht zu geben. Einzugehen ist hier auch nicht auf die Besprechung der spärlichen Angaben, welche den Besitz von Mitteln andeuten, die Zusammensetzung einiger Gemische (den Gehalt silberhaltigen Goldes an beiden Metallen z. B.) zu beurtheilen; nicht auf die der ersten Spuren von Wahrnehmungen über die gegenseitige Einwirkung gelöster Substanzen (von Metallsalzen z. B. und Granatäpfelsaft oder Aehnlichem) noch auf die der Bekanntschaft mit einigen chemischen Operationen (der Cupellation und Cämentation, der Destillation in rohester Form z. B.), welche später auf beschränkterem Felde oder ausgedehnterem Gebiete zu wichtigen Hülfsmitteln geworden sind, die Zusammensetzung der Körper zu erforschen. Allzu dürftig sind solche Angaben uns erhalten, und allzu beschränkt waren auch wohl die Kenntnisse, auf welche sie sich beziehen, als daß hier bei ihnen zu verweilen wäre.

Der Spärlichkeit der Kenntnisse und der Angaben bezüglich des chemischen Verhaltens und der chemischen Prüfung der verschiedenen Substanzen entspricht, daß damals die Körper viel mehr nach den äußeren Eigenschaften, der Herkunft und Benutzung unterschieden wurden, als nach den chemischen; die Nichtbeachtung der letzteren ließ bald ganz verschiedene, aber äußerlich ähnliche und ähnlicher Verwendung fähige Substanzen mit demselben Namen benennen, bald derselben Substanz, wenn in verschiedener Art erhalten, verschiedene Namen beilegen, bald die Benennung für eine gewisse Substanz auch noch auf aus ihr durch vollständige chemische Veränderung hervorgehende Körper übertragen. Daher die Verwirrung und Undeutlichkeit in der Nomenclatur schon im Alterthum bekannter Körper, und die Unsicherheit, was gewisse Benennungen eigentlich bedeuteten. Der Begriff eines bestimmten, durch sein chemisches Verhalten als eigenthümlich characterisirten Körpers existirte damals nicht, so wenig wie der der chemischen Zusammensetzung. Wo chemisch Zusammengehöriges zusammengestellt ist, bot die Aehnlichkeit äußerer

Eigenschaften, des Vorkommens oder der Gewinnung oder der technischen Verwendung Anlaß, nicht eine Ahnung der Aehnlichkeit des chemischen Bestandes. So wurden im Alterthume die starren Metalle nach der Aehnlichkeit der äußeren Eigenschaften als zusammengehörig betrachtet, so nach der technischen Verwendbarkeit verschiedene schwefelsaure Salze unter derselben Benennung zusammengefaßt, so die natürliche Soda und die künstlich dargestellte Pottasche als zusammengehörig erkannt. Die Beachtung der Aehnlichkeit in der Löslichkeit und dem äußeren Aussehen war es wohl, die außer dem Kochsalz noch andere Substanzen als Salz bezeichnen ließ (so bei Aristoteles die aus Pflanzenaschen-Lauge gewonnene Pottasche, bei Dioscorides und Plinius die Soda; und aus Gestein ausgewittertes alumen ist dem Letzteren salsugo terrae); alles Salz stammt nach Plinius aus einer Lösung. Wohl zu beachten sind diese ersten Hinneigungen zu chemischer Classification, aber auch die Beschränkung derselben in jener Zeit auf die äußerlichsten Anhaltspunkte; wo Farbe u. a. eines aus einer Lösung sich ausscheidenden Körpers in größerem Gegensatze zu den Eigenschaften des gemeinen Salzes stehen, kommen andere Bezeichnungen in Anwendung: als Schlamm (limus) wird bei Plinius aus Grubenwassern sich in bläulichen glasglänzenden Krystallisationen ausscheidender Vitriol bezeichnet.

Hingewiesen wurde soeben darauf, daß es bei den Alten an der Erfassung des Begriffes: chemische Zusammensetzung fehlt. Es war weniger ein Erkennen der Analogie in der Zusammensetzung, als ein Verkennen des Unterschiedes in derselben, was in mehreren Fällen chemisch ähnlich zusammengesetzte Körper mit derselben Bezeichnung belegen ließ. Es fehlte die klarere Vorstellung des Ueberganges eines Körpers in einen anderen durch Veränderung der Mischung, und allgemein der Existenz einfacherer Körper und zusammengesetzterer Substanzen, welche aus den ersteren — sie noch, wenn auch nicht unmittelbar sichtbar, in sich enthaltend — entstehen und bestehen. — Wohl versucht könnte

man allerdings sein, das, was Aristoteles über die Mischung der Stoffe lehrte, als den Ausdruck weit vorgeschrittener Erkenntniß der Existenz chemischer Verbindungen und des Verhältnisses der Verbindungen zu ihren Bestandtheilen zu deuten. Als hierauf beziehbar erscheinen uns jetzt die Aussprüche dieses Philosophen: eine Mischung sei eine solche Verbindung von zwei oder mehreren Stoffen, in welcher weder der eine noch der andere untergehe noch auch beide unverändert zusammenseien, sondern in welcher vielmehr aus ihnen ein drittes Gleichtheiliges werde; in der Mischung zweier Stoffe sei keiner von beiden mehr als solcher, mit seinen ursprünglichen Eigenschaften, vorhanden, und seien beide nicht blos in unsichtbar kleinen Theilen vermengt, sondern sie seien durchaus in einen neuen Stoff übergegangen, in welchem sie nur noch der Möglichkeit nach enthalten seien, sofern sie aus ihm wieder ausgeschieden werden könnten. Aber diese Aussprüche stehen bei Aristoteles da ohne jede nähere Beziehung zu dem, was die Erfahrung über die Verschiedenartigkeit der Körper und die Beziehungen zusammengesetzterer Substanzen zu den in ihnen enthaltenen Bestandtheilen unter einem Gesichtspunkte lehren könnte, der als ein chemischer zu bezeichnen wäre. Sie treten auch ganz zurück gegen die Betrachtung der verschiedenen Zustände der Materie von einem Standpunkte, welchen wir dem physikalischen vergleichen können: gegen die Lehre von den vier Elementen, die sich so lange in Ansehen erhielt und auf die Beantwortung von Fragen, deren Erörterung zur Ausbildung der Chemie wesentlich beitrug, noch über das Mittelalter hinaus Einfluß ausübte. Es ist weniger die Verschiedenheit der Körper an sich, als die der Zustände der Körper — der Aggregatzustände und des Einflusses der Temperatur auf dieselben —, welche in des Aristoteles Lehre von den vier Elementen Betrachtung und Ausdruck gewann. Die an sich eigenschaftslose Materie erhält bestimmte Gestalt durch ihr hinzukommende Eigenschaften; die Grundeigenschaften, welche Aristoteles für alles Körperliche oder Tastbare hervorhebt, sind physikalische, nämlich das Trocken- oder Feucht-, d. i. Fest- oder Flüssigsein, das

Warm- oder Kaltsein; die vier Elemente, welche er als die Bestandtheile der Körper hinstellt, sind nicht Elemente im neueren Sinne, nicht unzerlegbare Substanzen, welche in den Körpern empirisch nachweisbar vorhanden sind oder als materiell darin enthalten anzunehmen seien, sondern Träger gewisser Grundeigenschaften der Materie. In diesem Sinne, und da nach seiner Annahme jedem Elemente zwei der genannten Fundamentalqualitäten zukommen, ist die Erde als der Inbegriff des Festen trocken und kalt, das tropfbar-flüßige Wasser kalt und feucht, die Luft oder der Dampf feucht und heiß, das Feuer heiß und trocken; in diesem Sinne entstehen aus diesen vier Elementen — Grundzuständen der Materie — alle übrigen Körper und sind die Verschiedenheiten ihrer Eigenschaften bedingt durch das Verhältniß, in welchem jene Elemente in ihnen zusammengetreten sind, so daß der Zustand des in einem Körper vorherrschenden Elementes: was dem letzteren an Eigenschaften zukommt, das an dem Körper selbst Hervorstechende ist.

Unter dem Einfluß einer derartigen Anschauungsweise, welche die Betrachtung der Verschiedenheiten der Körper in die der verschiedenen Zustände concentrirte, mußte bald die Ansicht durchdringen, die Eigenschaften Einer Art Materie können so abgeändert werden, daß ein ganz anderer Zustand der Materie, ein anderer Körper resultirt. Auch der empirischen Erkenntniß, wie die Kälte erstarrend und härtend wirkt, entspricht Plinius' Aeußerung über den Bergkrystall: derselbe entstehe aus Feuchtigkeit nicht durch Wärme sondern durch Kälte, der strengste Frost lasse ihn sich bilden, und daß er eine Art Eis sei, sei gewiß. Die Verwandlung von Luft in Wasser, wie auch die umgekehrte, wird bei Plinius ebenso als etwas in der Natur, z. B. bei der Wolkenbildung, unzweifelhaft vor sich Gehendes hingestellt. Uebergänge ganz verschiedener Körper in einander erschienen damals als möglich, welchen gegenüber die Umwandlung wirklich ähnlicher Körper in einander — die später so lange angestrebte der unedlen Metalle in edle z. B. — als etwas weit weniger Wunderbares dasteht. Auf den ganzen Zeitraum,

während dessen die künstliche Erzeugung von Gold und Silber als möglich betrachtet wurde, erstreckte sich der Einfluß der Lehre des Aristoteles von den vier Elementen.

In der Bearbeitung der Frage, auf was die künstliche Erzeugung edler Metalle beruhe und wie sie zu bewirken sei, bildete sich die Chemie zuerst aus. Die Beschäftigung mit dieser Aufgabe ließ gewisse Kenntnisse und Ansichten zu einer Abtheilung des Wissens zusammenfassen, welche frühe schon als Chemie bezeichnet wurde und welche sich zu dem später mit demselben Namen bezeichneten Theile der Naturwissenschaft klärte und erweiterte. Bis zu dem Ende des fünfzehnten Jahrhunderts wird die Chemie vor Allem in jener Richtung, als Alchemie, aufgefaßt und bearbeitet.

Der Glaube an die Möglichkeit, Gold und Silber künstlich entstehen zu lassen, namentlich durch Umwandlung unedler Metalle in die eben genannten, scheint aus Verwechslungen und Mißdeutungen hervorgegangen zu sein: der Verwechslung der Abscheidung edler Metalle aus Materialien, die nicht unmittelbar den Gehalt an denselben erkennen lassen, mittelst gewisser Operationen mit der Hervorbringung dieser Metalle durch diese Operationen; der Mißdeutung experimental erlangter Resultate, wie die Eigenschaften eines Metalles durch Behandlung mit gewissen Substanzen abgeändert werden können. Es ist noch nicht mit einiger Sicherheit darüber entschieden, wo und wann dieser Glaube und die Beschäftigung mit der Aufgabe, das als möglich Betrachtete zu realisiren, aufgekommen sind. Die meisten Indicien weisen auf Aegypten hin und auf eine frühe Zeit: in den ersten Jahrhunderten unserer Zeitrechnung scheint dort bereits diese Aufgabe bearbeitet worden zu sein. Besser bezeugt ist, daß im fünften Jahrhundert von der Metallveredlung als von etwas Bekanntem bereits die Rede ist; daß in der ersten Hälfte des vierten Jahrhunderts schon das Wort Chemie vor-

kommt, welches später wenigstens für die Bezeichnung der Erkenntniß, wie Gold und Silber künstlich zu machen seien, allgemein gebraucht wurde. Und wohl in einer noch etwas früheren Zeit beginnt eine Reihe von Schriftstellern, welche diese Erkenntniß zum Gegenstande zahlreicher Aufsätze machten. Eine Aufzählung dieser Schriftsteller, eine ausführlichere Besprechung des Inhalts der unter ihren Namen uns zugekommenen alchemistischen Aufsätze ist hier nicht zu geben. Ueber die persönlichen Verhältnisse und die Zeit der Schriftsteller hat man meistens lediglich Vermuthungen, und sicherer erscheint nur, daß mindestens alle die früheren unter ihnen durch Geburt oder Bildung Aegypten angehört haben. Die Aufsätze selbst sind fast durchweg räthselhaft; aber daß in ihnen die künstliche Erzeugung von Gold und Silber behandelt wird, auf sie bezügliche angebliche Versuche berichtet werden und eine in meist unverständlichen Vorschriften sich aussprechende experimentale Richtung vertreten ist, lassen sie erkennen. Als allgemeinere Aufgabe, welche bearbeitet wurde und deren Bearbeitung chemische Kenntnisse zusammenfassen ließ, steht in jener Zeit die Metallveränderung und namentlich die Metallveredlung da; man versuchte diese Aufgabe zu lösen durch Abänderung der Eigenschaften der unedlen Metalle, namentlich durch Mittheilung der Farbe eines edlen Metalles an dieselben. Die Unverständlichkeit der in diesen Aufsätzen gebrauchten Nomenclatur und daß in ihnen unzweifelhaft Fictionen als Erprobtes hingestellt werden, erschwert die Gewinnung eines Urtheils darüber, welchen Zuwachs an empirischen Kenntnissen die Chemie etwa dieser frühesten Zeit der Alchemie verdankt. Das Wichtigste in dieser Beziehung ist die Ausbildung der Destillation, welche mit Benutzung relativ vervollkommneter Apparate mindestens im vierten Jahrhundert bekannt war. Auf Anderes, bessere Kenntniß einzelner Thatsachen Betreffendes ist in der vorliegenden Schrift nicht einzugehen; kurz mag hier nur, anknüpfend an eben Gesagtes bemerkt werden, daß außer der, bereits den Alten bekannt gewesenen Gelbfärbung des Kupfers durch gewisse (zinkhaltige) Substanzen auch die Weißfärbung desselben Metalles

durch gewisse (arsenhaltige) Substanzen bekannt war, und beide Färbungen für die Beschäftigung mit Metallveredlung besonders wichtig gewesen zu sein scheinen. Wenig im Ganzen bietet sich für die Entscheidung, ob und welche wichtigeren Thatsachen und Präparate damals etwa als neue bekannt waren, Dem, welcher nicht auf Vermuthungen und kühne Deutung einzelner Ausdrücke sich verlassen mag; und auch in theoretischer Beziehung läßt sich ein erheblicher Fortschritt in den Ansichten über die Zusammensetzung der Körper, oder auch nur eine wesentliche Abänderung oder weitere Ausbildung derselben, nicht constatiren. Die alchemistischen Behauptungen und Bestrebungen jener Zeit entsprechen noch ganz der Ansicht, die in des Aristoteles Lehre ihren Ausdruck gefunden hatte: daß dieselbe Grundmaterie, nur mit verschiedenen Eigenschaften ausgestattet, das ausmache, was wir verschiedene Körper nennen. Daß Eigenschaften eines Metalles abgeändert werden können, war erkannt; die Abänderung aller Eigenschaften eines Metalles, so daß ein ganz anderes als das ursprünglich angewendete zum Vorscheine komme, wurde als möglich betrachtet. Schriftsteller aus der jetzt in Rede stehenden Zeit, welche zu den frühesten und anerkanntesten Autoritäten der Alchemie gezählt wurden, sprechen von der Verwandlung der Metalle als einer Umbildung der Form der Materie, vergleichbar der Bearbeitung von Stein oder Holz zu bestimmten Gegenständen ohne daß bei der künstlichen Anfertigung der letzteren die Materie selbst gemacht wird; und in ganz ähnlicher Weise wurde die Metallverwandlung, nicht wie wir sie jetzt auffassen müßten, als die Ueberführung einer einfachsten Art Materie in eine andere, sondern als die Abänderung der die Grundmaterie in gewisser Form hinstellenden Eigenschaften, noch im Mittelalter aufgefaßt.

Eine auf dem Gebiete der Chemie versuchte und die Ansichten der Chemiker bezüglich der Zusammensetzung der Körper während längerer Zeit beherrschende Ausbildung der Lehre des Aristoteles über die Ursache der Verschiedenheit der Körper findet sich zunächst bei den Arabern.

Darüber, wann und wo die Araber zuerst sich mit Chemie in der Richtung als Alchemie zu beschäftigen begannen, ist nichts Sicheres bekannt; wahrscheinlich ist es, daß ihnen in Aegypten nach der Eroberung dieses Landes (640) zuerst Bekanntschaft mit diesem Zweige des Wissens und Forschens zukam. Die ältesten Zeugnisse für solche Beschäftigung der Araber sind uns in Schriften enthalten, als deren Verfasser ein Angehöriger jenes Volkes gilt, welcher bei den Abendländern, unter Abkürzung und Abänderung des arabischen Namens, als Geber bezeichnet wurde. In dem achten Jahrhundert soll er gelebt haben; Zuverlässiges ist über ihn nicht bekannt, und der Inhalt seiner Schriften nur aus lateinischen Uebersetzungen derselben, bezüglich deren Anfertigung, und wie weit sie Geber's Aussprüche treu wiedergeben, uns auch genauere Kenntniß mangelt. In diesen Schriften faßt Geber, wie er in der wichtigsten derselben (der in den Uebersetzungen als Summa perfectionis magisterii bezeichneten) selbst angiebt, zusammen, was in noch älteren Büchern über die Metallverwandlung gelehrt war.

Die Metallverwandlung und speciell die Abänderung der unedlen Metalle zu edlen ist die Aufgabe der Wissenschaft, über welche Geber schreibt; dazu, diese Aufgabe zu lösen, dient die Kenntniß gewisser Substanzen und Operationen; die Ansicht, daß diese Aufgabe lösbar sei, beruht auf einer Vorstellung von der Zusammensetzung der Metalle. Nach diesen beiden Richtungen hin: der practisch-chemischen und der theoretisch-chemischen, enthalten Geber's Schriften deutlichere Angaben, als irgend welche aus noch früherer Zeit uns zugekommene.

Sachkundig weiß Geber mittelst der dem Chemiker wichtigsten Operationen: des Auflösens, des Filtrirens, des Krystallisirens und des Fällens, des Destillirens und des Sublimirens aus gegebenen Körpern neue hervorzubringen oder weniger reine zu reinigen. Materialien, wie Vitriol, Alaun, Salpeter, Salmiak werden von ihm neben den schon früher allgemeiner bekannten Körpern zur Darstellung neuer Substanzen benutzt. Die Kenntniß der Salpetersäure und daraus zu bereitenden Königswassers,

vielleicht schon der Schwefelsäure findet sich bei ihm; die Darstellung einer ziemlichen Anzahl von Metallverbindungen, wie diese durch Behandlung von Metallen mit Säuren, mit Schwefel u. a. erhalten werden können, wird bei ihm gelehrt; Quecksilberoxyd und Quecksilbersublimat sind ihm bekannt und manche andere Präparate, deren vollständigere Aufzählung hier nicht zu geben ist.

Denn wichtiger für uns, als die detaillirtere Kenntnißnahme von den practischen Erfahrungen, die damals bereits gemacht waren, ist die Erinnerung an die in Geber's Schriften dargelegte Theorie über die Zusammensetzung der Metalle: an die erste Theorie, welche von der Chemie darüber aufgestellt worden ist, wie die Verschiedenheit der Glieder einer gewissen Classe von Körpern auf ungleicher Zusammensetzung derselben beruhe. An die Aristotelische Lehre schließt sich diese Theorie noch an: Die Aristotelischen Elemente werden noch anerkannt, und zwar jetzt, wie es auch später öfters geschehen, mehr in dem Sinne discreter entferntester Bestandtheile, als Dies wohl der ursprünglichen Lehre des Stagiriten entspricht; aber angenommen wird auch, daß diese Elemente Substanzen zu bilden vermögen, welche mit einander sich vereinigend in Dem, was resultirt, forterístiren und Bestandtheile von Verbindungen in chemischem Sinne abgeben. Für di· Metalle wird die Ansicht entwickelt, daß sie im Wesentlichen Verbindungen aus denselben zwei Grundbestandtheilen seien, deren einer als Quecksilber, der andere als Schwefel bezeichnet wird. Nicht auf einem, den Kern dieser Lehre präcis angebenden Ausspruche jener frühen Zeit fußen wir, sondern den Eindruck der oft unbestimmten Darlegungen Geber's auf uns geben wir wieder, wenn wir sagen, daß man für besonders characteristische Eigenschaften der Metalle oder der Mehrzahl derselben solche Substanzen als Träger dieser Eigenschaften angenommen habe, an welchen die letzteren in hervorstechendster Weise sich zeigen: als Träger der Dehnbarkeit, der Schmelzbarkeit, des Glanzes das schmiegsame flüssige glänzende Quecksilber, wie als Träger der Veränderlichkeit durch Feuer den der Einwirkung des Feuers

vorzugsweise leicht unterliegenden Körper, den Schwefel. Bestimmter als darüber, auf welche Vorstellung hin man die Substanzen, welche als Quecksilber und Schwefel benannt sind, als Grundbestandtheile in den Metallen angenommen habe, sind die Aeußerungen Geber's darüber, daß und wie die Metalle aus diesen Substanzen zusammengesetzt seien. Die Verschiedenheit der Metalle beruhe darauf, daß sie diese zwei Grundbestandtheile in verschiedenem Verhältniß und in ungleichem Grade der Reinheit oder mit etwas unter sich abweichenden Eigenschaften begabt in sich enthalten. Was als Quecksilber und was als Schwefel bezeichnet in den verschiedenen Metallen enthalten sei, könne reiner oder unreiner, feiner oder gröber, mehr oder weniger fix, auch verschiedenfarbig sein; die edlen Metalle, das Gold und das Silber, seien reich an reinem Quecksilber und enthalten reineren Schwefel, das erstere weißen und das letztere rothen; in den anderen Metallen seien die Grundbestandtheile weniger rein, gröber, der Schwefel auch von verschiedener Färbung. Die Metallverwandlung beruhe auf der Abänderung des Verhältnisses der Grundbestandtheile und auch auf der Abänderung der Eigenschaften der letzteren. Was in diesen Ansichten für die Entwickelung der Chemie Wichtigkeit hat, ist der Gedanke, daß die Eigenschaften der hier in Betracht genommenen Körper bedingt sein sollen durch die Art und das Verhältniß der in ihnen enthaltenen Bestandtheile: nicht etwa nur im Allgemeinen wird ausgesprochen, daß die edlen Metalle den als Quecksilber, die unedlen den als Schwefel bezeichneten Bestandtheil in größerer Menge enthalten, sondern namentlich auch für das chemische Verhalten wird Erklärung desselben aus dem Gehalt an einem gewissen Bestandtheil versucht; so z. B. für das ungleiche Verhalten der verschiedenen Metalle zu Quecksilber daraus, daß nur selbst schon an Quecksilber reichere sich leichter mit Quecksilber vereinigen, oder für das verschiedene Verhalten der Metalle bei Einwirkung des Feuers daraus, daß die an Schwefel, dem als Träger der Verbrennlichkeit angenommenen Bestandtheil, reicheren Metalle sich vorzugsweise bei jener Einwirkung verändern.

Wie solche Ansichten in's Einzelne entwickelt wurden, wie der Annahme von Bestandtheilen, welche Träger gewisser und namentlich auch chemischer Eigenschaften seien, das Zurückgreifen auf die Aristotelischen Elemente auch behufs der Erklärung einzelner chemischer Vorgänge beigesellt war, bespreche ich nicht eingehender. Die Erinnerung an die Annahme jener Bestandtheile war hier nöthig, danach wie diese Annahme lange Zeit hindurch unverändert und später noch umgebildet und erweitert die Vorstellungen der Chemiker beherrschte; aber eine ausführlichere Erörterung ist hier nicht nöthig, sofern der Einfluß jener Ansichten für die Zeit ein erloschener ist, innerhalb deren die Entwickelung der Chemie genauer zu betrachten die Hauptaufgabe des vorliegenden Buches ist.

Während längerer Zeit kommt den chemischen Kenntnissen, wie sie in Geber's Schriften zusammengefaßt sind, keine erhebliche Vermehrung zu. Die hier ausgesprochenen Ansichten haben ungeändert Geltung für Diejenigen unter den Arabern, welche sich nach dem achten Jahrhundert mit Chemie beschäftigten; sie bleiben in Geltung für die Abendländer, bei welchen bereits im dreizehnten Jahrhundert die Beschäftigung mit Chemie in der Richtung als Alchemie eine verbreitete ist. Fehlt uns auch genauere Kenntniß darüber, auf welchen Wegen und durch welche Personen die Bekanntschaft mit der Alchemie für die Bewohner des christlichen Abendlandes vermittelt wurde, so zeugt doch die Uebereinstimmung der Auffassung dieses Gegenstandes mit der bei den Arabern dargelegten, es zeugt die häufige Bezugnahme auf arabische Autoritäten dafür, daß auch auf diesem Gebiete die Abendländer Das, was man wußte oder zu wissen glaubte, den Arabern verdankten. Die hervorragendsten Geister des dreizehnten Jahrhunderts wenden der Chemie Beachtung zu; der Deutsche Albert von Bollstädt (1193—1280), um seines vielseitigen Wissens willen Albert der Große genannt, und der Engländer Roger Bacon (1214—1294 etwa), welcher so selbstständige Ansichten über die Betreibung und die Aussichten

der Naturwissenschaften ausgesprochen hat, erörtern die Metallverwandlung und auf was sie sich gründe; Raymund Lull aus Majorca (1235—1315) soll, wie früher allgemeiner als jetzt geglaubt wurde, neben allen seinen anderen kirchlichen und wissenschaftlichen Bestrebungen auch mit Alchemie sich beschäftigt haben, und Arnald von Villanova (1235 o. 1248—1312 o. 1314), aus Catalonien oder Süd-Frankreich gebürtig, war nicht nur als Arzt sondern auch wegen seiner Kenntnisse in der Alchemie und seiner Schriften über dieselbe hochberühmt; eine Anzahl anderer, mehr oder weniger sonst noch bekannter Männer wird genannt, welche in jener Zeit über Alchemie geschrieben haben oder geschrieben haben sollen. Ueber der alchemistischen Literatur jener Zeit schwebt eine gewisse Unsicherheit; bezüglich einer größeren Zahl von Schriften, welche als den hier genannten Männern, als Anderen zugehörig Verbreitung fanden und Ansehen genossen, ist es zweifelhaft, ob sie wirklich von Denselben verfaßt sind, und bezüglich einzelner läßt sich kaum mehr bestreiten, daß sie Producte späterer Zeit und jenen Celebritäten nur untergeschoben seien. Die eben hervorgehobene Unsicherheit, der frühere Irrthum in der Beilegung von Schriften an Solche, die sie nicht verfaßt hatten, die jetzt noch vorhandene Schwierigkeit der Beurtheilung beruht vielfach darauf, wie das Wissen der hervorragendsten Repräsentanten des dreizehnten Jahrhunderts auch auf diesem Gebiet ein unselbstständiges war und sich in der Hauptsache auf die Aneignung anerkannter früherer Lehren beschränkte; die Reproduction dieser Lehren als das Wesentliche des Inhaltes abgebend ist vielen Schriften jener Zeit gemeinsam, und wie sie hierin übereinstimmen erschwert die Entscheidung, welche von diesen Schriften älter und welche neuer, welche den für sie als Verfasser Angegebenen wirklich zuzusprechen seien und welche nicht. Hier ist nur zu bemerken, daß die, den geistig Bedeutendsten unter Denjenigen, welche im dreizehnten Jahrhundert über Chemie geschrieben haben, unzweifelhaft zugehörigen Schriften zwar nicht erhebliche experimentale Arbeiten, wohl aber die Anerkennung nachweisen, daß die künst-

liche Erzeugung edlen Metalles möglich sei. Diese Anerkennung fehlt damals nie, äußert sie sich auch bei Verschiedenen etwas ungleich; sie fehlt nicht bei Albert dem Großen, wenn Dieser auch in seiner Schrift **de rebus metallicis et mineralibus** zurückhaltender ist, mehr die Ansichten Anderer wiedergiebt als seine eigene Ueberzeugung ausspricht, und selbst die Dunkelheit einzelner alchemistischer Lehren nicht verkennt und auf Täuschungen in den angeblichen praktischen Resultaten der Alchemisten aufmerksam macht; sie tritt entschiedener bei Anderen hervor, wie z. B. bei Roger Bacon in den kleineren alchemistischen Tractaten Desselben und in dem **Opus tertium**, wo er geradezu diese Bereitung der edlen Metalle unter die Aufgaben zählt, durch deren Lösung die praktische Alchemie sich nützlich machen könne. Ganz unfruchtbar bleibt noch die von Bacon ausgesprochene Ansicht, neben der praktischen Alchemie gebe es auch eine speculative, welche letztere ihm als ein Theil der Naturwissenschaft vorschwebt, der sich mit allen leblosen Körpern und namentlich der Entstehung derselben aus den Elementen zu befassen habe. — Mit der Anerkennung des Strebens, die Metallveredlung durch die Darstellung eines als Elixir oder Stein der Weisen be[illegible] Mittels zu bewirken, verbindet sich jetzt, deutlicher ausg[illegible] als früher, selbst bei Männern von solchem Scharf[illegible] Roger Bacon, der unbeschränkte Ausdruck des Glaube[illegible] daß jenes Mittel auch heilkräftig wirke, daß auf chemisch[illegible] ein Präparat darzustellen sei, welches den Menschen Gesundheit und Verlängerung des Lebens auf Jahrhunderte sicheren könn[illegible]

Als die eigentliche Aufgabe der Chemie wird immer no[illegible] wie bei den Arabern, die künstliche Hervorbringung der edle[illegible] Metalle aus unedlen betrachtet, und unverändert gelten auch d[illegible] Ansichten, welche Geber und seinen Landsleuten die Lösun[illegible] dieser Aufgabe als möglich erscheinen ließen. Die alchemistische[illegible] Schriftsteller des dreizehnten Jahrhunderts wiederholen die Lehre[illegible] daß die Metalle aus Quecksilber und Schwefel bestehen, und die Angaben der Araber darüber, wie diese Bestandtheile in den verschiedenen Metallen nach ungleichem Verhältniß, mit un-

gleichem Grade der Reinheit u. s. w. enthalten seien; anerkannt wird dabei auch noch die Aristotelische Lehre über die Ursache der Verschiedenheit der Körper, und zwar so — dürfen wir ältere Auffassungen durch neuere Ausdrucksweise erläutern —, daß die Aristotelischen Elemente als die entfernteren, Quecksilber und Schwefel als die näheren Bestandtheile der Metalle betrachtet werden. Ein solcher Zwiespalt der Lehrmeinungen existirte damals noch nicht, wie er später eintrat, als die Physiker noch an die Aristotelischen Elemente, die Chemiker nicht mehr an diese, sondern nur an gewisse, als Principien bezeichnete chemische Grundbestandtheile der Körper glaubten; bei einem und demselben Gelehrten (bei Albert dem Großen z. B.) werden für die Erklärungen des physikalischen Verhaltens der Körper vorzugsweise die Aristotelischen Elemente, für die Erklärungen des chemischen Verhaltens vorzugsweise die chemischen Grundbestandtheile in Betracht gezogen, ohne daß jedoch eine consequente Scheidung dieser beiden Erklärungsweisen nach der einen und nach der anderen Richtung hin vorhanden wäre. Selbst über die Classe der Metalle hinaus werden in dieser oder einer nahekommenden Zeit schon Quecksilber und Schwefel als die chemischen Bestandtheile der Körper genannt; in dem, dem Raymund Lull zugeschriebenen Testamentum wird gelehrt, daß jeglicher Körper, substantialiter aus den vier (Aristotelischen) Elementen zusammengesetzt, aus Quecksilber und Schwefel bestehe.

Wir verweilen hier nicht in längerer Betrachtung der Zeit vom dreizehnten Jahrhundert bis gegen das Ende des fünfzehnten, in welcher die Alchemie mehr und mehr an Verbreitung aber kaum in Erweiterung des mit ihr verwachsenen chemischen Wissens zunahm. Nicht die Geschichte der Alchemie ist hier zu geben, sondern nur an Das im Allgemeinen zu erinnern, was während der Zeit, wo die Chemie ausschließlich in der Richtung als Alchemie gepflegt wurde, bezüglich der Zusammensetzung der Körper gelehrt und geglaubt wurde.

Eine Erweiterung dieser Lehren bildet sich gegen das Ende des fünfzehnten Jahrhunderts aus. Solche Träger chemischer Eigenschaften, wie man sie unter der Bezeichnung Quecksilber und Schwefel als Grundbestandtheile der Metalle angenommen hatte, nimmt man auch in anderen Körpern zur Erklärung des chemischen Verhaltens derselben an; den zwei eben genannten Grundbestandtheilen gesellt man noch einen dritten hinzu, und was man unter den beiden ersteren versteht ändert sich etwas. Diese Erweiterung der Ansichten über die chemische Grundmischung der Körper scheint sich langsam vorbereitet zu haben. Eines, wenn nicht dem dreizehnten, doch wohl dem vierzehnten Jahrhundert angehörigen Ausspruches, daß Quecksilber und Schwefel die Grundbestandtheile aller Körper und nicht nur der Metalle seien, wurde soeben gedacht. Andererseits geht ebensoweit die Bezeichnung „Salz" für das Feuerbeständige in einigen Körpern zurück, und jetzt noch erinnern uns einzelne, nicht ganz außer Gebrauch gekommene Benennungen an die ältere Bedeutung jener Bezeichnung, wie z. B. die bereits in jener Zeit sich findende des bei dem Calciniren des Weinsteins Feuerbeständigen als Sal tartari; bei einem an das Ende des vierzehnten Jahrhunderts gesetzten alchemistischen Schriftsteller, Isaak dem Holländer, ist die Rede von dem salzigen und erdigen Grundbestandtheile der Metalle. Aber in bestimmterer Weise findet sich die Ansicht, daß alle Körper aus drei, als Quecksilber, Schwefel und Salz bezeichneten Grundbestandtheilen zusammengesetzt seien, wohl zuerst in einzelnen der Schriften gelehrt, als deren Verfasser Basilius Valentinus genannt wird.

Auch noch in Beziehung auf diese Schriften und namentlich über die Zeit ihres Verfassers (welcher sich selbst als Deutschen zu erkennen giebt) herrscht Unsicherheit; am Wahrscheinlichsten ist, daß sie gegen das Ende des fünfzehnten Jahrhunderts geschrieben worden seien. Merkwürdig sind diese Schriften durch den Nachweis von Fortschritten in der Kenntniß chemischer Präparate (die Darstellung vieler, u. a. der Salzsäure wird in ihnen zuerst gelehrt) und in der empirischen Kenntniß chemischer

Vorgänge überhaupt; merkwürdig ist die erfolgreiche Beschäftigung mit der Umwandlung Eines Rohmaterials (des Grauspießglanzerzes) in die verschiedenartigsten Substanzen, wie sie der „Triumphwagen des Antimonii" bezeugt: eine Monographie, welche für jene Zeit einzig dasteht. Wir haben uns hier zu beschränken auf die Kenntnißnahme Dessen, was diese Schriften (ich nenne die theilweise so weitschweifigen Titel der einzelnen nicht) über die Zusammensetzung der Körper im Allgemeinen lehren. Auch bei Basilius Valentinus findet sich noch Bezugnahme auf die Aristotelischen Elemente und Anerkennung, daß aus diesen die Grundbestandtheile der Körper bestehen. Als solche Grundbestandtheile werden aber bei ihm drei, als Quecksilber, Schwefel und Salz bezeichnete angenommen, ausdrücklich als die Körper aller Naturreiche zusammensetzend, und für die verschiedenen Körper desselben Reiches, z. B. für die verschiedenen Metalle wird wiederum gesagt, die Ungleichheit des Zusammensetzungsverhältnisses sei die Ursache ihres verschiedenen Verhaltens. Bestimmter als früher wird darauf aufmerksam gemacht, daß die mit den eben angegebenen Namen bezeichneten Grundbestandtheile keineswegs mit den eben so benannten darstellbaren Substanzen (dem metallischen Quecksilber, dem gewöhnlichen Schwefel, dem gemeinen Salz) identisch seien. Weniger bestimmt, als dies im sechszehnten Jahrhundert geschah, wird angegeben, für welche Eigenschaften jeder der angenommenen Grundbestandtheile Repräsentant sei; mit der Brennbarkeit wird hier auch noch die Farbe als auf dem Gehalte an s. g. Schwefel beruhend betrachtet; undeutliche Hinweisung darauf findet sich, daß die Bezeichnung Quecksilber auf Das gehe, was nicht brennbar aber flüchtig ist, und daß das als Salz Bezeichnete das Feuerbeständige sei und in dem Gehalt an ihm die Befähigung zur Annahme des starren Zustandes liege.

So weit war die Chemie in ihren Auffassungen über die Zusammensetzung der Körper innerhalb der Zeit gekommen, in

welcher sie nur als Alchemie betrieben wurde. Aber jetzt tritt ein Wendepunkt in der Richtung ein, welche in der Beschäftigung mit Chemie zu verfolgen man beabsichtigt: nicht mehr die Metallveredlung sondern die Heilung der Krankheiten ist die Aufgabe, welche zu lösen die Chemie bestimmt sein soll und um deren Lösung willen jetzt die letztere vorzugsweise bearbeitet wird. Dieser Uebergang in den Ansichten über das eigentliche Ziel der Erwerbung und Förderung chemischer Kenntnisse erfolgt nicht plötzlich, sondern gegen das Ende des Zeitalters der Alchemie, welches uns bisher beschäftigte, tritt schon die Chemie der Heilkunde näher und näher, und innerhalb eines großen Theiles des nun zu betrachtenden Zeitalters der medicinischen Chemie bleibt die Berechtigung der alchemistischen Bestrebungen noch anerkannt. Oben (S. 18) wurde bereits daran erinnert, wie in dem Mittelalter an die Möglichkeit geglaubt wurde, daß mittelst chemischer Kunstgriffe eine Substanz bereitet werden könne, deren Gebrauch die Gesundheit wiedergebe, das Leben verlängere. Eine engere Beziehung zwischen der Medicin und der Chemie wurde dadurch eingeleitet, daß für viele neu entdeckte chemische Präparate kräftige Heilwirkungen erkannt oder gepriesen wurden. Mehr als irgend früher findet sich die Bereitung chemischer Präparate um der arzneilichen Anwendung der letzteren willen bei Basilius Valentinus gelehrt, welchem jedoch immer noch die Verwandlung unedler Metalle in edle, die Darstellung des Steins der Weisen als das Ziel vorschwebte, das der Chemie eigentlich vorgesteckt sei. So war eine Verschmelzung der Chemie mit der Medicin vorbereitet; in der ersten Hälfte des sechszehnten Jahrhunderts wird sie durch Paracelsus verkündigt und bei Vielen zur Geltung gebracht.

Paracelsus (1493—1541) trat als Reformator der Heilkunde auf durch Bekämpfung der Autorität, welche von den Vertretern dieser Wissenschaft den Lehren des Galen und der Demselben folgenden Araber immer noch und ausschließlich zuerkannt wurde, durch das Geltendmachen der Berechtigung zu selbstständ-

digen Ansichten, durch das Hindrängen zu der Benützung Dessen, was die Naturforschung lehre. Unter den Naturwissenschaften war es namentlich die Chemie, welche er als für die Heilkunde wichtig ansah; chemische Vorstellungen lagen wesentlich den Ansichten zu Grunde, die er über die Ursache und die Heilung der Krankheiten aussprach, und in der Bereitung von Heilmitteln sah er die hauptsächlichste Aufgabe der Chemie, welche er indessen auch noch als die Mittel zur Metallverwandlung gebend betrachtete. Dadurch, wie Paracelsus die Chemie aus der ausschließlich alchemistischen Richtung in den engsten Verband mit der Medicin brachte, leitete er auch für die erstere Wissenschaft ein neues Zeitalter ein; nicht dadurch, daß er in der Chemie selbst neue Lehrmeinungen aufgestellt hätte. Denn der Kern von Paracelsus' Lehren über die chemische Zusammensetzung der Körper lehnt ganz an die Vorstellungen an, welche als in des Basilius Valentinus Schriften enthalten bereits erörtert wurden.

Aus drei, als Quecksilber, Schwefel und Salz bezeichneten Grundbestandtheilen sind auch nach Paracelsus alle Körper zusammengesetzt, und auch bei ihm steht diese Lehre nicht als eine der Aristotelischen entgegengesetzte da, sondern jene drei Grundbestandtheile sollen allerdings in einem, uns freilich nicht verständlichen Zusammenhange mit den vier Elementen stehen. Aber ungleich bestimmter, als Dies früher geschehen war, sprach sich Paracelsus darüber aus, welche chemischen Eigenschaften durch jene Grundbestandtheile repräsentirt seien, das Vorhandensein welches chemischen Verhaltens in der Annahme des Gehaltes an dem einen oder dem anderen derselben seinen Ausdruck finde. Wenn er (in dem Opus paramirum z. B.) behauptet, daß in die Zusammensetzung jedes Körpers Schwefel, Quecksilber und Salz eingehen und unsichtbar darin enthalten seien, so fügt er auch hinzu, wie diese drei Bestandtheile zur Anschauung gebracht werden können: bei dem Brennen eines Körpers zeige sich der Gehalt desselben an s. g. Schwefel, denn nur dieser sei brennbar; was wegrauche, sei das s. g. Quecksilber, denn nur diesem Be-

standtheile komme die Eigenschaft zu, im Feuer ohne zu verbrennen zu entweichen; und in dem Rückstande von der Verbrennung oder in der Asche habe man den als Salz bezeichneten Bestandtheil. In gewissem Sinne sich gemeinsam Verhaltendes wurde unter Einer Benennung zusammengefaßt, und das Begabtsein mit gemeinsamer Eigenschaft als auf dem Gehalt an demselben Bestandtheile beruhend betrachtet. Wie sich die Körper bei Einwirkung des Feuers in dreifach verschiedener Weise verhalten, ließ zunächst die drei Grundbestandtheile, jeden als Träger einer besonderen Art des Verhaltens, unterscheiden; in zweiter Linie wurden noch andere Eigenschaften als auf dem Gehalt an diesen Bestandtheilen beruhend hingestellt: das Wachsthum der Körper als auf dem an s. g. Schwefel, der flüssige Zustand als auf dem an Quecksilber, der starre Zustand als auf dem an Salz. Dreierlei einfachere Substanzen: Brennbares, unzersetzt Verflüchtigbares und Feuerbeständiges, existiren nach dieser Lehre; mit den eben angegebenen Namen werden sie bezeichnet, in welchem Körper sie sich auch vorfinden oder aus welchem Körper sie bei chemischer Veränderung desselben zum Vorscheine gebracht werden können. In diesem Sinne wird behauptet, daß alle Körper, mineralische, vegetabilische und animalische, aus schwefeligem, quecksilberigem und salzigem Bestandtheile zusammengesetzt seien. Nicht aber ist Das, was unter der Bezeichnung Schwefel oder Quecksilber u. s. w. hier als Bestandtheil angenommen wird, immer ganz dasselbe oder mit dem für sich Darstellbaren gleichen Namens (dem gemeinen Schwefel u. s. w.) identisch. Eine gewisse Verschiedenartigkeit Dessen, was mit demselben Namen zu bezeichnend als in den verschiedenen Körpern enthalten anzunehmen sei, wurde ausdrücklich zugestanden; vielfältig sei das als Schwefel, das als Quecksilber, das als Salz Benannte in den verschiedenen Körpern, ungleich in den verschiedenen Mineralien z. B., ungleich selbst in den verschiedenen Theilen des menschlichen Körpers. Denn auch der menschliche Körper ist nach Paracelsus aus diesen drei Grundbestandtheilen zusammengesetzt, und dazu, daß nun die Chemie und die

Medicin verschmelzen, trägt die Aufstellung der Lehre wesentlich bei, die Gesundheit des Organismus beruhe auf normalem Gehalt an diesen Bestandtheilen, Krankheit auf einer Abänderung des normalen Verhältnisses derselben.

Was Paracelsus über die Beziehungen zwischen der Heilkunde und der Chemie, was er über die chemischen Grundbestandtheile der Körper lehrte, fand viele Anhänger, viele Gegner. Den, lange sich hinziehenden Streit zwischen beiden Parteien verfolgen wir nicht; nur was die Stellung und die Entwickelung der Chemie in der zunächst auf Paracelsus folgenden Zeit bezeichnet, ist hier hervorzuheben. — Die Chemie wird jetzt, und bis gegen das Ende des siebenzehnten Jahrhunderts, vorzugsweise in der Richtung bearbeitet, daß sie der Heilkunde diene: sei es in engerer Verknüpfung mit dieser Wissenschaft unter Anerkennung der Paracelsischen Aussprüche oder unter Zugrundelegung anderer Ansichten darüber, daß die Gesundheit, die Krankheiten, die Heilung des menschlichen Körpers wesentlich durch chemische Verhältnisse und Vorgänge bedingt und auf Grund chemischer Betrachtungen richtig aufzufassen seien, sei es in loserem Verbande, sofern die Chemie zunächst als eine Hülfswissenschaft für die Medicin angesehen wurde: als die Kunst, wirksame Arzneien zu bereiten. Außer nach dieser, vorzugsweise eingehaltenen Richtung findet die Chemie in jener Zeit aber auch noch nach anderen Richtungen Bearbeitung und Pflege: so namentlich in der technisch-chemischen, und auch noch in der früher so beharrlich eingehaltenen als Alchemie. — Was die Zusammensetzung der Körper betrifft, bleibt den Paracelsischen Lehren auch noch bis an das Ende des oben angegebenen Zeitraumes Geltung; aber wiederum nicht ausschließliche. Andere Ansichten darüber, welche Bestandtheile als letzte im chemischen Sinne anzuerkennen seien, werden auch aufgestellt; oder es tritt selbst die Frage, welche Grundbestandtheile die verschiedenen Körper zusammensetzen, gegen die zurück, welche Substanzen als vorzugsweise chemisch-wirksame namentlich für das Verhalten des mensch-

lichen Organismus im gesunden und im kranken Zustand in Betracht zu ziehen seien.

Für das s. g. Zeitalter der medicinischen Chemie, welches durch Paracelsus eingeleitet sich bis gegen das Ende des siebenzehnten Jahrhunderts erstreckt, findet sich also nicht mehr eine solche Gleichförmigkeit der Ansichten über die Richtung, in welcher die Chemie zu bearbeiten sei, und darüber, was bezüglich der Zusammensetzung der Körper für wahr zu halten sei, wie sie für das s. g. Zeitalter der Alchemie, von Geber bis vor Basilius Valentinus, geherrscht hatte. Eine größere Mannichfaltigkeit der Richtungen und Meinungen zeigt sich jetzt, im Zusammenhange damit, daß die Zahl Derjenigen, welche sich mit Chemie beschäftigen, eine ungleich größere ist als früher; vergrößert ist jetzt diese Zahl namentlich dadurch, daß der Glaube an Das, was die Chemie für die Heilkunde zu leisten vermöge, Viele neben der letzteren zugleich der ersteren sich zuwenden läßt. Aber nur für wenige, besonders hervorragende Repräsentanten der Chemie aus jener Zeit ist kurz anzugeben, welchen Richtungen sie folgten und was sie über die Zusammensetzung der Körper lehrten.

Unter den Zeitgenossen des Paracelsus war Einer ausgezeichnet durch seine Kenntnisse in der Chemie, namentlich soweit die letztere für die Metallurgie und die Probirkunst Bedeutung hat: der Deutsche G. Agricola (1490—1555). Aber des Paracelsus Lehre fand bei Agricola keine Beachtung, und selbst Das, aus was jene Lehre hervorgegangen war: die ältere Ansicht über die Zusammensetzung der Metalle aus zwei als Schwefel und Quecksilber bezeichneten Bestandtheilen, bestritt Agricola, welcher, auch was die Ursache der Verschiedenartigkeit der Körper und chemischer Veränderungen derselben betrifft, nur die Aristotelischen vier Fundamentalqualitäten und vier Elemente in Betracht zog.

Wie Viele dann auch im sechszehnten Jahrhundert sich zu des Paracelsus Lehre über die Zusammensetzung der Körper aus den drei s. g. chemischen Principien (Schwefel, Quecksilber

und Salz) bekannten: nicht Einer war unter ihnen, welcher die Chemie so gefördert oder in solcher Weise selbstständig vertreten hätte, daß seiner in dieser rascheren Uebersicht der früheren chemischen Leistungen und Ansichten auch nur etwas eingehender zu gedenken wäre. Und noch weniger Anlaß zu solcher Besprechung könnten uns aus jener Zeit Diejenigen bieten, welche jene Lehre und zugleich mit ihr das Hereinziehen der Chemie in die Medicin überhaupt bekämpfend den Fortschritten der ersteren mehr feindlich als fördernd waren.

Was an chemischem Wissen bis zu dem Ende des sechszehnten Jahrhunderts erlangt war, besaß der Deutsche A. Libavius (er starb 1616) in umfassenderer Weise, als irgend einer seiner Zeitgenossen, und unübertroffen war damals, wie er dieses Wissen in seinen zahlreichen Schriften zusammenstellte. Libavius' chemische Kenntnisse sind zum weitaus überwiegenden Theile von Früheren her ihm überkommen, hat gleich er mannichfaltige neue Wahrnehmungen dem schon vor ihm Bekannten hinzugefügt. Und weniger finden wir bei ihm neue chemische Lehren behauptet, oder bereits aufgestellte selbstständig beurtheilt und vertreten, als vielmehr frühere Ansichten wiedergegeben, und zwar verschiedene, ohne daß den einen consequent der Vorzug vor den andern zuerkannt würde. Die vorwaltende Richtung jener Zeit spiegelt sich darin, wie auch Libavius die Chemie als zunächst zu der Medicin in Beziehung stehend betrachtet. Sein als Alchemia betiteltes, 1595 zuerst veröffentlichtes Werk, welches als das erste eigentliche Lehrbuch der Chemie zu betrachten ist, lehrt die Chemie als die Kunst kennen, heilkräftig wirkende Präparate darzustellen; und ausdrücklich wird hier gesagt, daß jetzt die Chemie vorzugsweise der Heilkunde diene, während sie sich vorher hauptsächlich den auf Metalle bezüglichen Arbeiten zugewendet habe. Aber auch die frühere Richtung der Chemie ist in Libavius' Werken noch vertreten: die Alchemie im Sinne als Metallveredlungskunst, bald vorsichtiger beurtheilt, bald ausdrücklich anerkannt. Und was die Frage betrifft, auf was die Ungleichartigkeit der verschiedenen Körper beruhe, so finden sich gleichfalls bei Libavius

neuere und ältere Auffassungen vorgeführt: in verschiedenen Schriften, oder selbst in verschiedenen Theilen derselben Schrift, bald die Darlegung der Paracelsischen Lehre, daß drei, als Schwefel, Quecksilber und Salz bezeichnete Principien alle Körper zusammensetzen, bald die Zustimmung zu der älteren Ansicht, nach welcher die Metalle nur zwei, als Schwefel und Quecksilber bezeichnete Grundbestandtheile in sich enthalten, bald Bezugnahme auf die Aristotelischen Elemente und Fundamentalqualitäten.

Libavius entschied sich nicht für Eine dieser verschiedenen Ansichten, welche er hinstellte, als ob sie neben einander anzuerkennende wären. Die Meisten, welche damals sich mit der Chemie um ihrer Beziehungen zu der Medicin willen beschäftigten, waren weniger zurückhaltend und erklärten sich für die Paracelsische Lehre von den drei Grundbestandtheilen als für die, welche allein richtige Auskunft über die chemische Zusammensetzung der Körper gebe. Diese Lehre war die vorzugsweise angenommene bei Denen, welche in den ersten Decennien des siebenzehnten Jahrhunderts die Chemie in einer oder der anderen Richtung Fortschritte machen ließen; aber nicht so erheblich waren diese Fortschritte, nicht von solcher Wichtigkeit für die Entwickelung unserer Wissenschaft die Leistungen jener Anhänger der Paracelsischen Lehre, daß hier bei der Besprechung Einzelner zu verweilen wäre.

An Einen Mann, welcher in der ersten Hälfte des siebenzehnten Jahrhunderts wirkte, ist jedoch hier ausdrücklich zu erinnern: an den Niederländer J. B. van Helmont (1577—1644). Dazu veranlaßt, was ihm die Chemie an Erweiterung ihrer Kenntnisse und Ansichten verdankt, dazu namentlich auch, wie er der damals herrschenden Paracelsischen Lehre über die Grundbestandtheile der Körper widersprach. — Van Helmont gehört dem Zeitalter der medicinischen Chemie danach ganz an, wie bei ihm medicinisches und chemisches Wissen vereinigt war, wie er physiologische und pathologische Erscheinungen vielfach auf chemische

Vorgänge zurückzuführen suchte, wie er von der Chemie die Bereitung heilkräftig wirkender Präparate erwartete und als höchste Leistung die Darstellung eines von ihm geträumten allgemeinen Auflösungsmittels (des s. g. Alkahestes), welches auch das wirksamste Heilmittel sei. Mit mancherlei neuen Wahrnehmungen hat er die Chemie bereichert; wir gedenken hier nur der Leistungen, welche als besonders bedeutende über Das hinausführten, was man vor ihm gewußt und geglaubt hatte. — Bei ihm findet sich die erste Kenntniß der Existenz von Gasen: luftförmiger Körper, welche nach ihren Eigenschaften von der gewöhnlichen Luft sowohl als von Dämpfen verschieden seien; bei ihm findet sich die Beweisführung, daß gewisse Körper und namentlich die Metalle in den Producten der Einwirkung anderer Substanzen auf sie noch ihrer ganzen Natur nach enthalten seien, und damit ein damals so nöthiger Beitrag zur Erkenntniß des Begriffes einer chemischen Verbindung; bei ihm begegnen wir einer Beachtung quantitativer Verhältnisse — daß z. B. das Gewicht gewisser Substanzen bei dem Eingehen in chemische Verbindungen und nachherigem Wiederausscheiden aus denselben ungeändert bleibe —, wie sie vor ihm kaum je versucht worden war, wie sie nach ihm zu den wichtigsten Folgerungen geführt hat. — Mit Entschiedenheit erklärte sich van Helmont dagegen, daß die drei als Schwefel, Quecksilber und Salz bezeichneten Principien die Grundbestandtheile aller Körper seien. Er hob hervor, daß die Einwirkung der Hitze, bei welcher nach der Lehre des Paracelsus diese Principien zur Anschauung kommen sollen, keineswegs immer die einfacheren Substanzen von einander scheide, welche als Bestandtheile der Körper in diesen existirten, sondern oft neue Substanzen entstehen lasse; er machte geltend, wie mannichfaltig die Substanzen sind, welche aus verschiedenen Körpern zum Vorschein gebracht nach jener Lehre unter derselben Bezeichnung begriffen und als dasselbe Princip repräsentirend betrachtet werden, und daß diese Mannichfaltigkeit und Veränderlichkeit jedes jener drei Principien dem Begriff eines Grundbestandtheiles widerspreche. Aber mit gleicher Be=

stimmtheit sprach sich van Helmont auch gegen die Lehre des Aristoteles aus, wie diese damals aufgefaßt zahlreiche Anhänger hatte: daß in den verschiedenen Körpern vier, als Feuer, Wasser, Luft und Erde bezeichnete Substanzen als einfachste Bestandtheile enthalten seien. Er bekämpfte die Ansicht, daß Feuer etwas Materielles sei und als solches in die Zusammensetzung von Körpern eingehen könne; er bestritt, daß das als Erde Bezeichnete als Element zu betrachten sei. Luft und Wasser ließ er als die wahren Elementarstoffe gelten, und namentlich das Wasser betrachtete er als einen sehr verbreiteten, in die Mischung der verschiedenartigsten Körper — der mineralischen ebensowohl als der vegetabilischen und der animalischen — eingehenden Grundstoff.

Van Helmont's Bekämpfung der Paracelsischen Lehre, welche Grundbestandtheile in den verschiedenen Körpern anzunehmen seien, führte indessen nicht zu der Beseitigung derselben. Diese Lehre erhielt sich vielmehr noch, unverändert oder selbst in Versuchen weiterer Ausbildung bei Vielen; sie blieb noch immer eine der herrschenden Lehren, in einer Zeit, in welcher auch andere ältere Auffassungen und in welcher auch neue Ansichten über die letzten Bestandtheile der Körper Vertretung fanden. Solche Mannichfaltigkeit der Ansichten über diesen Gegenstand in dem siebenzehnten Jahrhundert hängt damit zusammen, in wie verschiedenartigen Richtungen damals die Beschäftigung mit Chemie sich bewegte. Wohl fand um die Mitte dieses Jahrhunderts die Chemie ganz besonders in der Verknüpfung mit der Heilkunde Pflege und Ausbildung. Aber noch glaubten Viele daran, daß das Ziel der Alchemie ein erreichbares sei; die technische Chemie, welche sich früher auf Metallurgie fast beschränkt hatte, machte Fortschritte auch außerhalb dieses Gebietes; und neben der Verbreitung und Erweiterung chemischer Kenntnisse um der Anwendungen und der Nützlichkeit willen, welche sie nach so verschiedenen Seiten hin versprachen, kamen in jener Zeit auch schon mehr und mehr Arbeiten und Betrachtungen, wenn gleich noch vereinzelt, zu Tage, welche in reinem naturwissenschaftlichem Streben unternommen und dargelegt sind. —

Beschäftigung mit Chemie nach sehr verschiedenen Richtungen zeigt uns in jener Zeit, als hier nicht zu übergehender Repräsentant derselben, der Deutsche J. R. Glauber (1603 o. 1604 — 1668). In seinen Schriften findet sich noch die alchemistische Tendenz früherer Jahrhunderte vertreten, aber auch das Bestreben, heilkräftige chemische Präparate darzustellen, und das Bemühen, von der Chemie durch Anwenden derselben auf die Gewerbe Nutzen zu ziehen. Erhebliche Förderung verdankt ihm dabei auch die Chemie an sich: durch die Construction zweckmäßigerer Apparate, durch das Ersinnen besserer Bereitungsmethoden für wichtige Substanzen, durch die Darstellung neuer Verbindungen und besonders noch durch die richtigere Auffassung des chemischen Verhaltens verschiedener Körper und die Vorbereitung einer Erklärung für dasselbe darin, wie er sich über die chemische Verwandtschaft, die Wirkungen der einfachen und der doppelten Wahlverwandtschaft ausgesprochen hat. Wohl hat er auch für die Erkenntniß der Zusammensetzung einzelner Verbindungen (mehrerer Salze, der später s. g. Chlormetalle z. B.) sich zu einer Einsicht erhoben, wie sie für seine Zeit nur immer möglich, wie sie dann eine länger festgehaltene war. Aber zur Berichtigung der Vorstellungen darüber, was die entferntesten Bestandtheile der Körper seien, trug er Nichts bei; wenig consequent sprach er in einer seiner Schriften von Schwefel, Quecksilber und Salz als den Principien aller Metalle, in einer anderen davon, daß wesentlich das Salz der Urstoff aller Dinge sei, in wieder einer anderen davon, daß alle Metalle und Mineralien aus Wasser und Erde ihren Ursprung nehmen.

An des Paracelsus Lehre über die Grundbestandtheile der Körper hielten im siebenzehnten Jahrhundert immer noch vorzugsweise Viele fest: entweder ganz im Einklange mit ihr die Zusammengesetztheit aller Körper aus drei, als Quecksilber, Schwefel und Salz zu bezeichnenden Principien anerkennend oder der Annahme dieser Principien noch die einiger anderer hinzufügend. Ungeändert fand diese Lehre zu van Helmont's Zeiten in Deutschland an D. Sennert (1572—1637) einen

namhaften Vertreter, und in den verschiedenen Ländern, in welchen man sich damals mit dem Studium der Chemie beschäftigte, auch nachher noch zahlreiche Anhänger. Etwas erweitert nur, nicht im Wesentlichen abgeändert, wurde diese Vorstellung, als nach der Mitte des siebenzehnten Jahrhunderts durch den Engländer Th. Willis (1621—1675), dann durch die Franzosen N. Lefebvre (gestorben 1674) und N. Lemery (1645—1715) u. A. die Behauptung aufgestellt und verbreitet wurde, daß nicht drei sondern fünf Principien existiren, als die Grundbestandtheile, aus welchen alle Körper zusammengesetzt seien und in welche dieselben zerlegt werden können: Quecksilber oder Geist, Schwefel oder Oel, Salz, Wasser oder Phlegma, und Erde; die drei ersten, länger schon angenommenen als s. g. active, die zwei letzten als s. g. passive Principien. — Namentlich das Ansehen, welches Lemery bei den Chemikern sich gewann, ließ der so erweiterten Paracelsischen Lehre, gegen das Ende des siebenzehnten Jahrhunderts und noch über dasselbe hinaus, bei Vielen Anerkennung zu Theil werden: sein Ansehen, welches sich auf selbstständige und umfassende Bekanntschaft mit Dem gründete, was damals in unserer Wissenschaft an Thatsächlichem gefunden war; auf der Erfassung kecker Ansichten darüber, wie viele von diesen Thatsachen aus Hypothesen über die Gestalt und die Bewegung der kleinsten Theilchen der verschiedenen Substanzen erklärbar seien, zusammen mit der auch ihm zusagenden Vorstellung über die in den Körpern enthaltenen Grundbestandtheile; auf der in jener Zeit die Meisten befriedigenden Darlegung der Thatsachen und der Theorien, wie sie sein Cours de chymie gab, das Lehrbuch, welches während längerer Zeit unzählig Viele in das Studium der Chemie einführte. Häufig noch ganz an Paracelsus' Aussprüche erinnernd sind die Lehren, welche er als die gemeinhin angenommenen bezüglich der Grundbestandtheile der von der Natur dem Chemiker zur Untersuchung gebotenen Körper hinstellt: der Bestandtheile, von welchen er weder behauptet, daß sie im ganz reinen Zustande dargestellt werden können, noch, daß sie überhaupt nicht weiter zerlegbar seien, sondern nur, daß man nach dem bezüglich der

Zersetzung der verschiedenen Körper Erkannten zu ihrer Annahme genügende Veranlassung habe und daß sie die Grenzen der für die Hülfsmitel der Chemiker zu erreichenden Zerlegung abgeben. Von den fünf Grundbestandtheilen, welche die Untersuchung der Naturkörper in denselben habe erkennen lassen, sei das geistige Princip, auch als Quecksilber bezeichnet, ganz besonders subtil, zu lebhaftester Bewegung geneigt, das Wachsthum der Körper bedingend, aber auch die leichtere Verderbniß derselben, namentlich der thierischen und der pflanzlichen, veranlassend; das ölige Princip, auch als Schwefel bezeichnet, sei eine weniger flüchtige, milde und fettige Substanz, auf welcher die Brennbarkeit beruhe und welche auch die Farbe, den Geruch u. a. bedingen solle; das salzige Princip — welches übrigens nach dreierlei Art: als fixes, als flüchtiges und als wesentliches Salz unterschieden werde — sei schwerer, als die beiden vorhergehenden, gebe den Körpern ihre Consistenz und Schwere, bewahre sie vor Fäulniß, und darauf, wie es in ihnen gemischt sei, beruhe auch, wie sie schmecken. Diese drei Principien seien in lebhafter, wenn auch ungleicher Bewegung und bedingen dadurch die Wirkungen oder hervorstechenden Eigenschaften der Körper; sie werden deßhalb als active benannt, im Gegensatze zu den zwei mehr ruhenden und den Einfluß der ersteren mäßigenden s. g. passiven Principien: dem wässerigen (das auch als Phlegma bezeichnet wird) und dem erdigen. Immer noch war es die Einwirkung der Hitze auf verschiedene Körper, namentlich organische, und das Auftreten verschiedener Substanzen bei derselben, was man mit der Annahme dieser Principien erklären wollte und was man als diese Annahme selbst begründend betrachtete. Das ölige oder schwefelige Princip, auf dessen Vorhandensein in einem Körper die Brennbarkeit desselben beruhe, trete bei der Verbrennung aus, und der hierbei bleibende Rückstand lasse erkennen, was mit ihm in die Zusammensetzung des Körpers einging; auch bei der Verkalkung von Metallen durch Feuer finde eine Ausscheidung der in denselben enthaltenen schwefeligen Theile statt, neben welchen für die unedlen Metalle auch noch

Erdiges, Salziges und manchmal selbst Quecksilber als Bestandtheile genannt werden. Die Gewichtszunahme, welche bei der Verkalkung der Metalle statt hat, wird, in Uebereinstimmung mit einer damals sehr verbreiteten und von uns später noch einmal zu berücksichtigenden Ansicht als durch Absorption von wägbarer Feuermaterie verursacht betrachtet; wie denn auch mehrerer anderen, von Lemery gelehrten und für seine Zeit characteristischen Vorstellungen besser erst in einem weiterhin zu gebenden Ueberblick über die Ausbildung der chemischen Kenntnisse vor der Erweiterung derselben durch Lavoisier zu gedenken sein wird.

Die Entwickelung der Chemie von Boyle bis vor Lavoisier.

Die Annahme solcher Principien, wie sie im Vorhergehenden besprochen wurden, als der Grundbestandtheile der Körper sollte das chemische Verhalten der letzteren repräsentiren und erklären; bei den Chemikern war diese Annahme, in der auf eine kleinere Zahl von Principien beschränkten älteren oder in der auf eine größere Zahl erweiterten neueren Gestaltung, vorzugsweise in Geltung. Auch für die Erklärung physikalischer Eigenschaften der Körper wurde jene Annahme von den Chemikern benutzt. Aber unter Denen, welche im siebenzehnten Jahrhundert die Physik in hergebrachter Weise tractirten, fand die Aristotelische Lehre von den vier Elementen und den vier Fundamentalqualitäten, in der Art, wie sie das Mittelalter aufgefaßt hatte, noch zahlreiche Anhänger, so daß bei diesen Physikern als Grundlage der Erklärung der Eigenschaften der Körper noch die Vorstellungen darüber festgehalten wurden, daß die Eigenschaften der Körper durch das Eingehen dieser Elemente in die Zusammensetzung derselben bedingt seien. Von wenig Erfolg für die Beseitigung dieser Lehren war die Bekämpfung der einen und der anderen durch van Helmont gewesen, welcher zudem an der Stelle derselben bezüglich der Grundstoffe der Körper Ansichten aufstellte, die kaum als einen Fortschritt in der Erkenntniß der Elementarzusammensetzung der Körper bezeichnend betrachtet werden können. Erfolgreicher war die Bestreitung dieser früheren Lehren durch den Britten R. Boyle (1627—1691) gegen das Ende des siebenzehnten Jahrhunderts: die lichtvolle Dar-

3*

legung seiner Zweifel bezüglich der Gültigkeit der Versuche, welche bis zu seiner Zeit als dafür sprechend angeführt wurden, daß die als Salz, Schwefel und Quecksilber bezeichneten Principien die wahren Grundbestandtheile der Körper seien; die Erörterung, daß auch die Aristotelischen Elemente nicht als solche Grundbestandtheile anzusehen seien; die Widerlegung der althergebrachten Ansicht, daß die Einwirkung des Feuers in erster Linie dafür geeignet sei, zusammengesetzte Körper in die sie zusammensetzenden einfacheren Substanzen zu zerlegen; die Beweisführung, daß die Hitze je nach der verschiedenen Art der Einwirkung aus denselben Körpern ganz verschiedene Substanzen hervorbringen kann und daß, was hierbei zum Vorscheine kommt, nicht nothwendig als Einfacheres in dem der Veränderung durch Hitze unterworfenen Körper präexistiren mußte, sondern auch etwas gerade durch sie erst neu Zusammengesetztes sein kann; die Hervorhebung, daß diese so lange vorzugsweise versuchte Art der Zerlegung bei der Anwendung auf gewisse Körper nicht einmal Resultate ergiebt, welche als eine Zusammensetzung derselben im Sinne der älteren chemischen Lehre anzeigend zu deuten wären; die Erkenntniß endlich, daß auch andersartige Einwirkungen, und dann mit anderen Erfolgen, aus den Körpern die in ihnen enthaltenen Bestandtheile abscheiden. Boyle war es, welcher in bestimmtester Weise Dem widersprach, daß für die Substanzen, welche als die der Chemie erkennbaren letzten Bestandtheile der Körper anzusehen seien, die Anzahl mit solcher Bestimmtheit, wie es bis dahin immer geschehen war, angegeben werden könne; als solche Bestandtheile seien vielmehr alle diejenigen Substanzen zu betrachten, die, selbst nicht weiter zerlegbar, durch Zersetzung von Körpern ausgeschieden und aus welchen die Körper wieder zusammengefügt werden können. Bezüglich der Frage, auf was die Verschiedenheit der für die Chemie nicht weiter zerlegbaren Substanzen beruhe, erachtete Boyle allerdings Vermuthungen als zulässig, und für wahrscheinlich hielt er, daß sie aus einer und derselben Urmaterie bestehend verschieden seien auf Grund der ungleichen Größe, Gestalt u. A.

ihrer kleinsten Theilchen. Für solche Substanzen, die in die Mischung zusammengesetzterer Körper eingehen, z. B. für einzelne Metalle, hob er hervor, wie sie in die mannigfaltigsten Verbindungen übergeführt aus denselben wieder unverändert abgeschieden werden können; für solche Substanzen, habe man gleich Grund zu der Vermuthung, daß sie selbst noch zusammengesetzt seien, machte er geltend, daß sie bei der Untersuchung der sie enthaltenden Körper wie wirklich elementare betrachtet werden können. Durch die Aeußerung und Begründung derartiger Ansichten und damit in Verknüpfung stehender anderer, welche die Zusammensetzung der Körper betreffen, hat Boyle den Grund gelegt, auf welchem später richtige Erkenntniß dieses Gegenstandes sich ausbildete: durch die Unterscheidung einfacherer und zusammengesetzterer Bestandtheile in chemischen Verbindungen, und von Verbindungen verschiedener Ordnung je nach dem Grade der Zusammengesetztheit derselben; durch die Auffassung einer chemischen Verbindung als eines zusammengesetzteren, mit neuen Eigenschaften ausgestatteten Körpers, in welchem aber doch die Bestandtheile noch fortexistiren; durch die Vorstellung, daß eine Verbindung auf inniger Aneinanderlagerung der kleinsten Theilchen der Bestandtheile beruhe und daß Zersetzung durch einen anderen Körper dann eintrete, wenn die Natur der kleinsten Theilchen eine innigere Zusammenfügung zwischen denen dieses Körpers und denen eines Bestandtheiles der Verbindung zulasse, als zwischen den Bestandtheilen der letzteren. — An das Verdienst, welches Boyle für solche allgemeinere Lehren sich erworben, ist hier zu erinnern: an dieses Verdienst, welches ihm zuzuerkennen ist, wenn auch bezüglich der relativen Zusammengesetztheit oder Einfachheit der verschiedenen Körper seine Meinung noch oft als durch die Irrthümer seiner Zeit fehlgeleitet erscheint und selbst starke Mißdeutungen experimentaler Ergebnisse (wie z. B., daß die Gewichtszunahme bei der Verkalkung von Metallen ein Zutreten von wägbarer Feuermaterie zu dem entstandenen Metallkalk beweise) gerade bei ihm Vertretung fanden und durch seine Autorität erhöhte Bedeutung für Viele gewannen.

Aber nicht etwa nur in Rücksicht darauf, wie die Zusammensetzung der Körper aufzufassen und wie die Erforschung dieser Zusammensetzung Erfolg versprechend zu versuchen sei, leitet Boyle ein neues, zunächst allerdings durch früher herrschend gewesene Ansichten noch stark beeinflußtes Zeitalter ein, sondern mehr noch durch die von ihm zuerst geltend gemachte richtige Erkenntniß, in welcher Richtung, zu welchem Zweck diese Erforschung eigentlich anzustreben sei. Vergegenwärtigen wir uns noch einmal, in der Verfolgung welcher Aufgaben man sich bis dahin ausschließlich oder vorzugsweise mit Arbeiten beschäftigt hatte, welche wir als auf der Chemie zugehörige Gegenstände bezügliche, chemisches Wissen vorbereitende oder fördernde zu betrachten haben. Das Problem der Alchemie war es gewesen, was zuerst und viele Jahrhunderte hindurch allein zu solchen Arbeiten veranlaßt hatte; der Nutzen, welchen die Chemie der Heilkunde in einer oder der anderen Beziehung gewähren könne, hatte dann, neben dieser Veranlassung oder an der Stelle derselben, dazu angetrieben, solchen Arbeiten obzuliegen, die bei ihnen gefundenen Thatsachen zu deuten und mit Dem, was sie überhaupt ergeben, sich bekannt zu machen. Bei der Beschäftigung mit Chemie in der alchemistischen und in der medicinisch-chemischen Richtung war die Kenntniß der Zusammensetzung verschiedener Körper, oder was man als solche Kenntniß ansah, eine wesentliche Bedingung dafür gewesen, das vorgesteckte Ziel als erreichbar zu betrachten, und ein nothwendiges Hülfsmittel für die Bestrebungen, sich demselben zu nähern. Was die Gewinnung dieses Hülfsmittels an Naturerkenntniß einschloß, war auch schon frühe erkannt und von Mehreren beachtet worden: von R. Bacon im dreizehnten Jahrhundert an, welcher die in dieser Richtung, um der Naturerkenntniß willen, zu behandelnde Chemie als die speculative Alchemie der eigentlichen Goldmacherkunst als der practischen Alchemie gegenüber gestellt hatte, bis zu N. Lefebvre im siebenzehnten Jahrhundert, welcher die reine Chemie als die philosophische von der medicinischen und der pharmaceutischen Chemie unterschied. Aber in Wirklichkeit

wurde die Chemie weit überwiegend nur um einer der Anwendungen willen betrieben, an welche jetzt noch einmal zu erinnern war: zuletzt vorzugsweise um der Bedeutung willen, welche sie für die Heilkunde habe. Viele Mediciner in der zweiten Hälfte des siebenzehnten Jahrhunderts, wie namentlich F. de la Boë (1614—1672) und seine Anhänger, schenkten der Chemie zunächst nur insofern Beachtung, als die normalen und die krankhaften Vorgänge im menschlichen Organismus wesentlich auf dem Verhältniß vorhandener chemisch-wirksamer Substanzen: saurer und alkalischer, beruhen sollten und eine richtigere Erfassung dieser Vorgänge durch den Besitz chemischer Kenntnisse bedingt sei. Und wenn auch N. Lemery in seinem Cours de chymie von diesem Zweige des Wissens einfach sagte: die Chemie sei die Kunst, welche lehre, die in einem in der Natur vorkommenden Körper enthaltenen Substanzen von einander zu scheiden, so ließ er doch darüber, welche Anwendung dieses Wissens er als den Erwerb desselben veranlassend voraussetzte, dadurch keinen Zweifel, daß er durch einen Zusatz zu jenem Titel seines Lehrbuchs dieses von vornherein und nur als für die in der Medicin gebräuchlichen (chemischen) Operationen Anweisung gebend hinstellte. Boyle war es, welcher hervorhob, wie bis dahin die Arbeiten der Chemiker durch die Verfolgung von Richtungen, welche an sich der Chemie fremde sind, beeinträchtigt waren und wie viel die letztere für Naturerkenntniß zu leisten berufen sei; er war Der, welcher zuerst in klarer Weise einsah und aussprach, daß die Chemie zunächst nur als ein Theil der Naturwissenschaft aufzufassen und zu bearbeiten sei. Mit Recht konnte er von den Früheren sagen, daß sie bei dem vorzugsweisen Bedachtsein auf die Erzielung von Resultaten, welche sich auf Metallveredlung beziehen oder der Heilkunde nützen sollten, die naturwissenschaftliche Untersuchung selbst von Naheliegendem übersehen oder versäumt hätten; mit Recht von sich, daß er versucht habe, nicht als Arzt oder Alchemist sondern als Naturforscher sich mit Chemie zu beschäftigen. Mit Boyle beginnt was wir — im weiteren Sinne — als die neuere Zeit der Chemie bezeichnen

können: diejenige Zeit, innerhalb deren für die Chemie die ihr jetzt noch zugesprochene Aufgabe anerkannt ist.

Es sind die hier hervorgehobenen Gesichtspunkte, unter welchen vorzugsweise Boyle als einer der erheblichsten Förderer der Chemie erscheint. Kürzer nur mag an andere Verdienste erinnert werden, welche er sich um unsere Wissenschaft erworben hat: daran, wie bei ihm zuerst ein Anlehnen der Chemie an die Physik sich findet, soweit die letztere Dies damals gestattete; wie die Beachtung quantitativer Verhältnisse bei ihm sich vorbereitete; was er für die Kenntniß der physikalischen Eigenschaften der atmosphärischen Luft, und namentlich der Spannkraft derselben und der Beziehungen zwischen Volum und Druck, geleistet hat, und was er, in weniger befriedigender Weise, hinsichtlich der Mitwirkung der Luft bei der Verbrennung und dem Athmen zu erkennen bemüht war; was ihm die Wissenschaft an Beiträgen zur Bekanntschaft mit künstlich dargestellten Gasen verdankt, was für die Charakteristik wichtiger Gruppen von Körpern (wie z. B. der Säuren und der Alkalien), was für die analytische Chemie an Angaben über die für den Nachweis gewisser Körper geeigneten Reagentien. Bei allem Diesem, bei mehrerem Anderem verweilen wir aber hier nicht, wo es nur gilt, die Entwickelung der Chemie in früheren Zeiten in großen Zügen zu zeichnen.

Die Aufgabe, welche Boyle als die der Chemie zukommende proclamirt hatte, wurde nun unablässig bearbeitet: zunächst freilich noch nicht in völliger Ablösung von den Ansichten über die Zusammensetzung, welche bis dahin als begründete betrachtet worden waren. Namentlich tritt diese Beeinflussung durch frühere Ansichten bei Chemikern hervor, welche mit Boyle gleichzeitig waren: so unter den damals in Deutschland Thätigen, welche wir hier zuerst zu betrachten haben, bei Kunckel und bei Becher. Beide erinnern an die vorausgegangene Zeit schon dadurch, wie sie noch von der Möglichkeit der Metallveredlung überzeugt und alchemistischen Bestrebungen ergeben waren; beide haben aber erheblichen Einfluß auf die Entwickelung

der Chemie ausgeübt: der eine vorzugsweise durch seine praktischen Arbeiten, der andere besonders durch die von ihm ausgesprochenen theoretischen Ansichten.

Es ist nicht hier der Ort, auch nur die wichtigeren unter den einzelnen Gegenständen aufzuzählen, zu deren Erkenntniß J. Kunckel (1630—1703) durch unablässiges Laboriren und verständiges Beobachten den Anstoß gab oder beitrug. Aber als für den Zustand der Chemie zu seiner Zeit bezeichnend ist mindestens kurz anzudeuten, wie er, der alle bezüglich der Grundbestandtheile der Körper aufgestellten früheren Lehren als ungenügend verwarf, doch in Dem, was er selbst hierüber zu sagen wußte, so Manches von den Irrthümern dieser Lehren wiederbrachte. Die von Paracelsus angenommenen Bezeichnungen der s. g. chemischen Principien: Schwefel, Quecksilber und Salz, auf die ebenso benannten darstellbaren Substanzen: den gewöhnlichen Schwefel u. s. w., beziehend bestritt er allerdings, daß die mineralischen Körper aus jenen Principien zusammengesetzt seien, daß die Metalle Schwefel enthalten und daß Quecksilber in die Zusammensetzung der pflanzlichen und der thierischen Substanzen eingehe. Aber um so bemerklicher ist dann auch der Irrthum, wenn er behauptet, daß alle Metalle Quecksilber (und zwar gewöhnliches) als einen wesentlichen Bestandtheil enthalten: als einen näheren Bestandtheil, wie wir uns jetzt ausdrücken würden, sofern als eigentliche Grundstoffe der Körper bei ihm Wasser, Salz und Erde genannt werden. Confus und inconsequent sprach er sich darüber aus, wie die Verschiedenheit der Metalle durch die ungleiche Art und das ungleiche Verhältniß der für sie angenommenen Bestandtheile bedingt sei. Wenn er sich dagegen erklärte, daß jede Verbrennungserscheinung auf dem Vorhandensein von Schwefel beruhe, so lag Dem zu Grunde, daß er zwischen dem Grundbestandtheil, welchen man bis dahin unter der Bezeichnung Schwefel angenommen hatte, und dem gewöhnlichen Schwefel keine Unterscheidung machen wollte; daß in mineralischen und in anderen brennbaren Körpern (in dem Schwefel und in den Oelen z. B.) derselbe das Brennen bedingende Stoff enthal-

ten sei, wurde auch von Kunckel ausgesprochen und damit die Anerkennung des Princips, welches so lange als schwefeliges bezeichnet worden war; aber ziemlich unbestimmt äußerte er sich über diesen bei ihm als Fettigkeit oder klebrige Materie benannten Stoff und die doch zu seiner Zeit bei Mehreren schon vorhandene Erkenntniß: daß die Verbrennung entzündlicher Körper und die Verkalkung von Metallen durch Feuer analoge Vorgänge seien, ist bei ihm keineswegs klar und bestimmt erfaßt. Was auch Kunckel für die bessere Bekanntschaft mit einzelnen Körpern geleistet hat: genügendere Erklärungen der vorzugsweise wichtigen chemischen Vorgänge, als die vorher aufgestellten waren, und weiter führende Ansichten über die Grundbestandtheile der Körper verdankt ihm die Chemie nicht. Und oft genug ist er Irrthümern früherer Zeit in der Art entgegengetreten, daß er einen neuen Irrthum an der Stelle des alten zur Geltung zu bringen suchte: so auch, indem er bestritt, daß die Gewichtszunahme bei der Verkalkung von Metallen durch eine Absorption von wägbarer Feuermaterie verursacht werde, und dafür eine Erklärung als vermeintlich bessere aufstellte, welche auf unrichtigen Voraussetzungen über die bei der Verkalkung eintretende Volumänderung und auf der Verwechselung des absoluten Gewichtes mit dem specifischen beruhte.

Nicht sowohl durch Bekämpfung der früheren Lehren über die Grundbestandtheile als vielmehr durch eine gewisse Umbildung und eine seinen nächsten Nachfolgern geläutert erscheinende Auffassung derselben hat J. J. Becher (1635—1682) den Einfluß ausgeübt, welcher ihn als die Ansichten zunächst vorbereitend anerkennen ließ, die während des größeren Theils des letztvergangenen Jahrhunderts herrschten. Bei seiner Unterscheidung mehr oder weniger einfacher, in geringerem oder höherem Grade zusammengesetzter Körper ließ er Wasser und Erde als die entferntesten Grundstoffe aller Körper gelten; aber aus diesen seien dreierlei Substanzen gebildet, welche für die chemische Erkenntniß der verschiedenen Körper, als nähere Grundbestandtheile derselben, wesentlich in Betracht kommen; drei Erden, wie er sie

nannte: die steinartige oder schmelzbare, die fettige und die flüssige Erde, welche drei Bestandtheile ungeeignet als Salz, Schwefel und Quecksilber bezeichnet worden seien. Was diese drei s. g. Erden repräsentiren, entspricht in der That im Wesentlichen, wenn auch nicht in allen Einzelnheiten, den Vorstellungen, welche man mit der Annahme der eben genannten Principien verbunden hatte: auf dem Gehalt an steinartiger oder verglasbarer Erde, welche in Mischungen eingehend das Substrat derselben abgebe, beruhe die Feuerbeständigkeit und Verglasbarkeit; auf dem Gehalt an fettiger Erde die Consistenz, die Farbe, der Geschmack u. s. w., auch die Verbrennlichkeit; auf dem Gehalt an der flüssigen Erde die Geschmeidigkeit der Metalle, auch Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit, ferner Geruch, Glanz u. A. Becher bedient sich übrigens öfters für diese supponirten Grundbestandtheile selbst noch der für die s. g. chemischen Principien früher gebrauchten Benennungen, und an ältere Aussprüche bezüglich der Mischung einzelner Körper — der verschiedenen Metalle z. B., deren Zusammengesetztheit aus den eben erwähnten drei Erden er sonst ganz besonders ausführlich erörtert — erinnern auch seine Angaben oft. Die, welche ihm zunächst folgten, scheinen es mit Becher als ein dem Letzteren zuzuerkennendes Verdienst angesehen zu haben, daß er — in einer Zeit, wo man oft zwischen dem schwefeligen, dem quecksilberigen Princip u. s. w. und dem gemeinen Schwefel, dem gewöhnlichen Quecksilber u. s. w. nicht unterschied — jene Grundbestandtheile in abstracterem Sinne erfaßte: als Träger wichtiger Eigenschaften, welche erstere man als in den verschiedenen Körpern enthalten anzunehmen habe, um das Vorkommen dieser Eigenschaften und das Verhalten der Körper zu erklären. Es ist hier nicht eine speciellere Darlegung zu geben, wie Becher sich die genannten Grundbestandtheile in die Mischung der verschiedenen Körper eingehend dachte: in die einfachere der mineralischen, an deren Betrachtung er zunächst seine Deduction jener Grundbestandtheile anlehnte, und in die complicirtere der pflanzlichen und der thierischen Stoffe, welche er als aus denselben Grundbestandtheilen zusammenge-

setzt ansah, unter Voraussetzung, daß diese darin zu nächsten Bestandtheilen vereinigt sein können. Und auch darauf nicht, wie er die Verbrennung sich nicht nur als einen chemischen Vorgang dachte, welcher auf dem Gehalt an fettiger Erde und dem Ausscheiden der flüchtigeren Theile beruhe, sondern wesentlich auch als einen physikalischen oder mechanischen: eine Zertheilung des brennenden Körpers. Daran nur ist hier noch zu erinnern, daß auch bei ihm die Analogie zwischen der Verbrennung entzündlicher Körper und der Verkalkung der Metalle durch Feuer noch nicht so erfaßt ist, wie Dies gleich nach ihm durch Stahl geschah und der Aufstellung einer geschichtlich wichtigsten Theorie: der Phlogistontheorie, zur Grundlage diente.

Auch die Einführung dieser Theorie in die Chemie entsprach nicht ganz der Richtung, welche Boyle für die Erforschung der Zusammensetzung der Körper vorgezeichnet hatte. Noch erhob man sich nicht dazu, als Grundbestandtheile der Körper, als Elemente im chemischen Sinne solche Substanzen zu betrachten, die wirklich darstellbar und für die Hülfsmittel der Chemie unzerlegbar sind. Und doch war die Theorie, von deren wesentlichstem Inhalt, von deren Begründung und Entwickelung wir jetzt Kenntniß zu nehmen haben, für eine gewisse Zeit von dem erheblichsten Nutzen für die weitere Entwickelung unserer Wissenschaft, wie irrig auch die Ansichten waren, welche man noch bezüglich der Zusammensetzung vieler Körper und namentlich bezüglich derjenigen Substanzen hatte, die als chemisch einfachere anzusehen seien.

Der Begründer dieser Theorie war G. E. Stahl (1660 — 1734), der auch als Arzt und Lehrer der Heilkunde berühmt war und in der Geschichte der letzteren Wissenschaft als selbstständiger Denker zu besprechen ist. Was er über die Zusammensetzung der Körper lehrte, knüpfte gleichfalls noch an ältere Vorstellungen an. Unter den Lehren der ihm zunächst Vorhergehenden waren es besonders die von Becher, welche Stahl als einen Kern besserer Einsicht enthaltend betrachtete und in deren

Ausbildung er zu dem richtigen Verständniß gekommen zu sein glaubte; und diesem Vorgänger legte Stahl einen Antheil an der Vorbereitung der neuen Theorie bei, welcher auch für Andere und Frühere unter Denen beansprucht werden könnte, die in vorausgegangenen Jahrhunderten sich darüber ausgesprochen hatten, wie die chemischen Eigenschaften der Körper durch die Zusammensetzung derselben bedingt seien. Das Princip der Veränderlichkeit der Körper durch Feuer ist es, was Stahl als vorzugsweise wichtig in's Auge faßt: das Princip, welches schon lange unter verschiedenen Benennungen, der des schwefeligen, öligen, fettigen u. a., angenommen worden war, in mineralischen Körpern und in solchen, die dem Pflanzen= und dem Thierreich entstammen; das Princip, von welchem Einige geglaubt hatten, daß es — der Träger einer und derselben Eigenschaft — in verschiedenen Substanzen mit einer gewissen Verschiedenartigkeit enthalten sein könne, Andere, daß es mit dem gemeinen Schwefel identisch sei; dieses Princip, bezüglich dessen ziemliche Confusion darüber geherrscht hatte, welcher Körper es eigentlich am Reinsten enthalte und ihm den Namen zu geben berechtigt sei, was allerdings in dem siebenzehnten Jahrhunderte gestattete, ebensowohl die Brennbarkeit von Oelen auf den Gehalt an schwefeligem Princip als die des Schwefels auf den Gehalt an öligem Princip zurückführen zu wollen. Etwas abstracter hatte, wie schon bemerkt, dieses Princip wieder Becher aufgefaßt, dessen fettige Erde keinen Anspruch darauf machte, im reinen Zustande durch eine darstellbare Substanz repräsentirt zu sein; noch geläuterter, und eine Menge von Vorgängen in übersichtliche Beziehung bringend, waren die Ansichten und Darlegungen Stahl's. Auch er hielt noch an der, von alter Zeit her überkommenen und stets in Geltung gebliebenen Vorstellung fest, daß eine eminente chemische Eigenschaft eines Körpers auf einem Gehalte desselben an einem bestimmten Bestandtheile beruhe. In dem Schwefel muß Etwas sein, was seine Entzündlichkeit, in den Kohlen Etwas, was ihre Brennbarkeit bedingt. Ist der eine dieser Körper etwa in dem anderen ent=

halten, ihm seine Eigenschaften mittheilend? oder enthalten beide Körper verschiedene, ihnen Brennbarkeit verleihende Bestandtheile? oder haben beide Körper einen gemeinsamen Bestandtheil als den Träger dieser Eigenschaft? Letzteres war oft vermuthet worden; den experimentalen Beweis glaubte Stahl gefunden zu haben. Daß bei dem Verbrennen des Schwefels unter Mitwirkung von Luft oder von Salpeter Etwas zum Vorscheine kommt, was Vitriolsäure werden kann oder ist, was im reinsten Zustand als Vitriolsäure zu erhalten sei, war bekannt, und ziemlich allgemein war angenommen, daß der Schwefel aus Vitriolsäure und dem in ihm enthaltenen Brennbaren bestehe, welches letztere bei der Verbrennung entweiche. Stahl betrachtete als Beweis dafür, daß dieses Brennbare des Schwefels mit dem der Kohlen wirklich identisch sei, eine von ihm beobachtete Thatsache, welche es zweifellos mache, daß aus dem letzteren Brennbaren und Vitriolsäure Schwefel zusammengesetzt werden könne. Zur Bewerkstelligung dieser Synthese ist — wir folgen Stahl's Auffassung der hier in Betracht kommenden Vorgänge — die Vitriolsäure, um ihr die Flüchtigkeit bei höherer Temperatur zu benehmen, an fixes Alkali gebunden anzuwenden; glüht man nun das vitriolsaure Salz mit Kohlen, so vereinigt sich das Brennbare der letzteren mit der Vitriolsäure zu Schwefel und es resultirt eine wahre Schwefelleber, identisch mit der durch Erhitzen von gemeinem Schwefel mit Alkali erhaltenen, und aus jenem Präparat kann künstlich zusammengesetzter Schwefel mittelst Säuren ausgefällt werden. Der brennbare Bestandtheil des Schwefels ist also mit dem der Kohlen identisch. Letzterer ist es aber auch mit dem Bestandtheil, der bei der Vereinigung mit s. g. Metallkalken diese zu Körpern macht, welche neben den äußeren metallischen Eigenschaften Veränderlichkeit durch Feuer zeigen und durch die Ausscheidung dieses Bestandtheiles wieder zu Metallkalken werden; für die unedlen Metalle ist also der Gehalt an demselben Brennbaren, das in den Kohlen, und also auch an dem, das in dem Schwefel enthalten ist, mit Bestimmtheit erwiesen. Aber die Zuführung des für die Reduction

von Metallkalken nöthigen Brennbaren kann auch mittelst Fett u. A. bewirkt werden; was diese Wirkung auszuüben vermag, muß dasselbe Brennbare abzugeben vermögen, das in die Zusammensetzung der Metalle eingeht, muß also dasselbe Brennbare enthalten, das auch in dem Schwefel u. s. w. enthalten ist.

Das war die Argumentation, auf welche hin Stahl das Princip der Brennbarkeit als überall ein und dasselbe ansah, als den verbreitetsten unter den Grundbestandtheilen der Körper, als die Substanz, auf deren Vorhandensein, deren Weggang aus einem Körper oder Uebergang aus einem in einen anderen die wichtigsten chemischen Vorgänge beruhen. Die Erkenntniß dieses Princips bedinge richtigere Einsicht in alle diese Vorgänge, gebe Aufschluß über die Zusammensetzung der Körper im Allgemeinen. — Was mit dieser Betrachtung für die Chemie gewonnen wurde, beurtheilen wir richtig, wenn wir Das, was die erstere einschloß und mit sich brachte, nicht etwa nur mit Dem vergleichen, was die Wissenschaft später, weiter vorschreitend, erkannte, sondern auch mit Dem, was an Ansichten über die Zusammensetzung der Körper, was an Erklärungen chemischer Erscheinungen vorher ausgesprochen und versucht worden war. Noch nie war eine solche Aneinanderfügung chemischer Vorgänge, noch nie eine Erfassung analoger Vorgänge als solcher, noch nie waren chemische Erklärungen mit solcher Klarheit und mit solcher überzeugender Einfachheit gegeben worden. Wenn Stahl auf die früheren verworrenen und unzureichenden Aussprüche und andererseits auf Das blickte, was seine Theorie an Uebersichtlichkeit der Thatsachen und an Möglichkeit gewährte, viele und mannichfaltig erscheinende von einer an sich einfachen und doch viel umfassenden Ansicht abzuleiten: da konnte er wohl auf diese Theorie stolz sein; und er war es auch.

Mit Einem Namen sei das Princip der Brennbarkeit zu bezeichnen, in welchen Körpern es auch enthalten sei, aber mit einem Namen, der nicht wie die für es früher vorgeschlagenen Benennungen verwirrend sei und zu Verwechselungen Veranlassung geben könne; als das Phlogiston bezeichnete es Stahl.

Der Beweis dafür, daß das Phlogiston wirklich existire, war für ihn vollauf genügend durch das Festhalten an der damals noch unbezweifelten Ansicht gegeben, daß bemerkenswerthe Eigenschaften der Körper durch etwas materiell in ihnen Enthaltenes bedingt sein müssen, und durch die Würdigung Dessen, was die Voraussetzung jener Substanz als einer existirenden nütze. Für solche Substanzen, wie Grundbestandtheile, deren eigentlichstes Wesen gerade darin bestehe, daß sie in den der Untersuchung zu unterwerfenden Körpern enthalten seien, einen Beweis der Existenz in der Richtung zu verlangen, daß diese Substanzen für sich darstellbare seien, kam fast allen damals mit solchen Fragen sich Beschäftigenden gar nicht in dem Sinn; was Boyle in dieser Beziehung vorbereitet hatte, war noch nicht fruchtbringend geworden. Der Bedeutung und der Würde des Phlogistons entsprach es gar nicht, etwas für sich Darstellbares, Greifbares zu sein. Es wäre deßhalb ein ganz vergebliches Bemühen, ausfindig machen zu wollen, welchen der uns jetzt bekannten Stoffe Stahl als das Phlogiston betrachtet habe. Der Körper, welcher wohl am Meisten Phlogiston enthalte, meinte Stahl, sei der von der Flamme brennender Oele abgesetzte Ruß; und daß er unter dem Phlogiston namentlich Kohlenstoff verstanden habe, könnte man auch daraus zu folgern versucht sein, wie er sich über den nothwendigen Gehalt organischer Körper an Phlogiston äußert, wie er sich — in einer, den in neuerer Zeit klarer erfaßten Ansichten über den Kreislauf des Kohlenstoffs in der Natur vorgreifenden Weise — darüber ausspricht, daß das Phlogiston bei der Verbrennung, bei Fäulniß-Vorgängen u. A. sich in die Atmosphäre zertheile, aus dieser in die Zusammensetzung der Pflanzen eintrete, welche ihren Phlogistongehalt vorzugsweise der Luft entnehmen, aus den Pflanzen unmittelbar oder mittelbar in die Zusammensetzung der thierischen Organismen. Aber eine solche Schlußfolgerung, und was an sie sich knüpft, wäre ein großer Irrthum. Das Phlogiston, lehrte Stahl, sei zwar sehr geneigt, starre Verbindungen zu bilden, aber für sich weder in starrer noch in flüssiger Form zu erhalten; als der späteren

Meinung, in der Form eines Gases (des Wasserstoffgases) könne man das Phlogiston im reinen Zustande haben, bereits nahe kommend könnte man es wiederum ansehen, daß Stahl auch noch aussprach, das Phlogiston sei als eine sehr ausdehnsame Substanz der feinsten Verbreitung in die Luft ganz besonders fähig: hätte er nur eine richtigere Vorstellung von der Existenz verschiedener Gase gehabt, hätte er nicht selbst diese Behauptung später wieder zurückgenommen, wäre überhaupt das Nachspüren, welche Eigenschaften dem für sich dargestellten Phlogiston beigelegt worden seien, zulässig. Aber das Phlogiston existirte nur als ein Träger gewisser Eigenschaften der Körper, als ein Hülfsmittel gewisser Betrachtungen. Es bedingt also namentlich die Verbrennlichkeit; es ist in allen den Körpern enthalten, welche mehr oder weniger verbrennlich sind, aber auch in den leichtest verbrennlichen ist dem Gewichte nach nur wenig von ihm enthalten. Es geht bei allen solchen Vorgängen, die wir als Reductionserscheinungen bezeichnen, den ihnen unterworfenen Körpern zu; es tritt bei allen Verbrennungen und allgemein bei allen solchen Vorgängen, die wir als Oxydationserscheinungen bezeichnen, aus den ihnen unterworfenen Körpern aus. Dieses Austreten kann langsamer, kann schneller vor sich gehen; dafür, daß es unter Feuererscheinung statt habe, ist nöthig, daß das Phlogiston rascheste Wirbelbewegung annehme, und Dieses wiederum ist für das Phlogiston nur möglich, wenn es an etwas Anderes gebunden war und wenn es eine genügende Luftmenge vorfindet, um in sie überzugehen; das Phlogiston ist nicht an sich Feuer, sondern es ist vorzugsweise geeignet zu der Bewegung, auf welcher die s. g. Feuererscheinungen beruhen. Was bei dem, durch Verbrennen an der Luft oder durch Erhitzen mit Salpeter o. a. bewirkten Weggang des Phlogistons bleibt, ist das mit ihm zu dem verbrannten Körper verbunden Gewesene. Die in solcher Art angestellte Analyse der unedlen Metalle läßt ebensowohl erkennen, daß in denselben neben Phlogiston s. g. Metallkalk als ein Bestandtheil enthalten ist, wie es die oben (S. 46) besprochene Synthese dieser Metalle thut; daß der Metallkalk mehr wiegt,

als das Metall, aus welchem er entstanden, beachtete Stahl entweder nur nebenbei, der Thatsache selbst keine erhebliche Wichtigkeit beilegend, oder er stimmte, das Zutreten von etwas Wägbarem zu dem Metallkalke läugnend, der S. 42 erwähnten Behauptung Kunckel's als der die richtige Erklärung gebenden bei. Ebenso zeigt die Analyse wie die Synthese des Schwefels, daß er neben Phlogiston Vitriolsäure enthält. Für den flüchtigen Körper, welcher bei dem Verbrennen des Schwefels an der Luft entsteht oder auch bei der gemäßigteren Einwirkung von Phlogiston auf Vitriolsäure: für diesen Körper, welchen Stahl zuerst genauer untersuchte und als eine eigenthümliche Säure erkannte, folgt aus dem eben Bemerkten, daß derselbe weniger Phlogiston enthält als der Schwefel, aber doch eine Verbindung von Phlogiston mit Vitriolsäure ist; er stellt sich seiner Zusammensetzung nach zwischen diese Säure und den Schwefel.

Was die Verdienste der Theorie waren, über deren Aufstellung in dem Vorhergehenden berichtet wurde und welche sich in der von Stahl einmal eingeschlagenen Richtung weiter ausbildete und über immer mehr Thatsachen erstreckte, erhellt schon aus dem hier Dargelegten; ihrer Irrthümer brauche ich nicht besonders zu gedenken. Die Phlogistontheorie lehrte Irriges, wo es sich um die Angabe der Zusammensetzung eines einzelnen Körpers, um Erklärung der Veränderung der Zusammensetzung desselben bei chemischen Vorgängen handelt. Aber sie lehrte Richtiges in der gemeinsamen Betrachtung einer größeren Zahl chemischer Vorgänge: welche unter ihnen analoge seien, welche auf derselben Ursache beruhen; sie lehrte Richtiges für einzelne Reihen von Körpern, angebend, welcher unter ihnen bezüglich der Zusammensetzung sich zwischen andere stelle.

Nur Das, was die Phlogistontheorie an Grundgedanken und umfassenderen Ansichten hatte, kann in diesem Ueberblick über die frühere Entwickelung der Chemie betrachtet werden. Davon ist hier abzustehen, genauer zu erörtern, wie Stahl's Lehren in Manchem noch an frühere Irrthümer erinnern — auch z. B. die, daß das Princip der Brennbarkeit wesentlich auf die Farbe

eines es enthaltenden Körpers Einfluß ausübe —, oder wie er Beobachtungen unrichtig deutend noch manche irrige Behauptung aufstellte, deren Anerkennung auf seine Autorität hin sich längere Zeit erhielt und deren Widerlegung durch dieselbe erschwert wurde; auf Einzelnes komme ich später kurz zurück, wo ich zusammenzufassen habe, auf welche Entwickelungsstufe die Chemie vor Lavoisier's Eingreifen in sie gehoben war, und da auch auf manche richtige Wahrnehmung, die wir ihm verdanken. Wir verfolgen auch Stahl's Ansichten, die am Klarsten für die, auch nach seiner Meinung einfacher zusammengesetzten mineralischen Körper ausgesprochen sind, nicht bis zu den, nicht wohl in Kürze wiederzugebenden Vorstellungen, welche er über die Zusammensetzung der pflanzlichen und der thierischen Körper, der aus ihnen sich bildenden Körper und über die Beziehungen derselben unter einander von Becher angenommen oder sich gebildet hatte; Wasser und Phlogiston betrachtete er als die in diesen Körpern vorwaltenden Grundbestandtheile, aber auch Salziges u. A. sei darin enthalten, und wiederum werden diese entfernteren Bestandtheile als zu verschiedenen nächsten vereinigt in den, jetzt als organische bezeichneten Körpern angenommen. Der Vermuthung war hier ein weiteres Feld eröffnet, als bei den mineralischen Körpern, und weniger, als bei der Beurtheilung der letzteren, waren die Aussprüche über die Zusammensetzung in directer Bezugnahme auf Beobachtungsresultate. — Daran aber ist hier zu erinnern, daß Stahl mit der Erkenntniß des Phlogistons, der Metallkalke, der Vitriolsäure u. s. w. als einfacherer Bestandtheile zusammengesetzter Körper nicht die Grenze erreicht zu haben glaubte, bis zu welcher die Chemie in der Erforschung gehen könne, aus welchen Elementen die Körper aufgebaut sind. Eine Art Mißtrauen in die Hülfsmittel der experimentalen Chemie und damit verknüpft das Bedürfniß, in Speculationen Ersatz zu suchen, ließ in jener Zeit und noch lange nachher über Das hinausschweifen, was die Versuche direct lehrten oder zunächst zu ergeben schienen. Davon, daß Wasser der eigentliche Urstoff sein könne oder Wasser und Erde die Grundbestandtheile

aller Körper, spricht auch noch Stahl. Darauf, daß die Metallkalke selbst noch aus einfacheren Erden zusammengesetzt seien, wird bei ihm hingewiesen. Darüber, daß unter den damals als „Salze" bezeichneten Körpern zusammengesetztere von einfacheren (Säuren und Alkali) zu unterscheiden und die ersteren als durch die Vereinigung der letzteren gebildet zu betrachten seien, geht Stahl in seinem Versuche des Nachweises hinaus, daß die einfacheren Salze selbst noch zusammengesetzt seien, aus einer zarten Erde mit Wasser innig verbunden bestehen; aber wie er sich auch solchen Vermuthungen als ihm wohlbegründet erscheinenden hingab: sie hinderten ihn doch nicht, für sehr ähnliche derartige Substanzen die Verschiedenheit wahrzunehmen, z. B. in der Basis des Kochsalzes ein eigenthümliches, von dem gewöhnlichen (dem Kali) verschiedenes Alkali zu erkennen.

Die Chemie bildet sich jetzt als ein Zweig der Naturwissenschaften weiter aus: nicht mehr beirrt durch die Beschäftigung mit der Lösung alchemistischer Aufgaben, welchen bei den nun zu besprechenden Repräsentanten unserer Wissenschaft zwar zunächst manchmal noch Beachtung, aber dann stets nur sehr untergeordnete, geschenkt wird; nicht mehr in der einseitigen Auffassung, daß die Chemie wesentlich als die Grundlage der Heilkunde oder als Hülfsmittel für dieselbe abgebend anzusehen und zu fördern sei. Keineswegs aber wird die Chemie in dieser richtigeren Erkenntniß ihrer Aufgabe den Vertretern der Heilkunde etwas Fremdes. Es war ein schönes Vermächtniß der vorher vorzugsweise eingehaltenen medicinisch-chemischen Richtung an die Zeit, in welcher die Chemie vor Allem als Naturforschung betrieben wird: das Interesse, welches ausgezeichnete Aerzte immer noch an ihr nehmen, auch wenn sie erkennen, daß die Aufgabe der Chemie nicht so, wie man Dies früher geglaubt hatte, mit der Aufgabe der Heilkunde zusammenfalle, und wenn sie vielmehr vor dem Mißbrauche der Chemie für die Medicin warnen. Von jeder solchen Verschmelzung der Chemie mit der Heilkunde hielt sich gerade Stahl fremd, und Dasselbe thaten seine, ebenfalls als

Aerzte so berühmten zwei Zeitgenossen, deren sogleich zu gedenken sein wird: Hoffmann und Boerhave. Als ganz gesonderte Gebiete des Forschens bearbeiten diese Männer einerseits die Chemie, andererseits die Heilkunde, und vor den Irrthümern einer zu weit gehenden Benutzung der ersteren für die letztere zurückschreckend fallen sie fast in das andere Extrem: der Chemie alle Bedeutung für die Erkenntniß der normalen und der krankhaften Processe im menschlichen Organismus abzusprechen.

Was durch Stahl an Uebersichtlichkeit für viele Erscheinungen, an Einfachheit für die Erklärung vieler Vorgänge geboten war, fand Eingang in die Chemie, des Widerspruches und der Bedenken Einzelner ungeachtet; weitaus die meisten Chemiker bekannten sich bald zu Stahl's Lehren: Viele ihnen in Allem sich anschließend, Andere das Wesentliche dieser Lehren annehmend aber in der Art, daß sie nicht an Stahl's Aufstellung derselben sondern darüber hinaus an ältere Meinungen anzuknüpfen sich den Anschein gaben. — Was zu Stahl's Zeiten gegen seine Ansichten geltend gemacht wurde, war seltener nur eine unmittelbare Bestreitung derselben, öfter eine mittelbare, durch Erhebung von Zweifeln, ob sie wirklich hinlängliche Begründung haben und ob Einzelnes nicht anders aufzufassen sei. Und die geradezu ausgesprochenen Bestreitungen gingen nicht von Männern aus, deren auch sonst etwa erworbene Autorität schwererin's Gewicht gefallen wäre; spurlos verhallte z. B., daß — noch während Stahl lebte und an demselben Orte (Halle), an welchem Dieser die Phlogistontheorie proclamirt hatte — ein sonst sehr wenig bekannter G. F. Stabel sich gegen die Annahme des Phlogistons aussprach, weil, was den vermeintlichen Gehalt unedler Metalle an Phlogiston betreffe, die Thatsachen irrig gedeutet worden seien und vielmehr einer solchen Annahme geradezu widersprechen: die Verkalkung eines solchen Metalles könne nicht auf dem Weggang eines Bestandtheils, des Phlogistons, beruhen, denn bei bei diesem Vorgange nehme das Gewicht nicht ab sondern zu, und die Reduction eines Metallkalkes nicht auf dem Zutreten von Phlogiston, denn das Gewicht des ersteren

aller Körper, spricht auch noch Stahl. Darauf, daß die Metallkalke selbst noch aus einfacheren Erden zusammengesetzt seien, wird bei ihm hingewiesen. Darüber, daß unter den damals als „Salze" bezeichneten Körpern zusammengesetztere von einfacheren (Säuren und Alkali) zu unterscheiden und die ersteren als durch die Vereinigung der letzteren gebildet zu betrachten seien, geht Stahl in seinem Versuche des Nachweises hinaus, daß die einfacheren Salze selbst noch zusammengesetzt seien, aus einer zarten Erde mit Wasser innig verbunden bestehen; aber wie er sich auch solchen Vermuthungen als ihm wohlbegründet erscheinenden hingab: sie hinderten ihn doch nicht, für sehr ähnliche derartige Substanzen die Verschiedenheit wahrzunehmen, z. B. in der Basis des Kochsalzes ein eigenthümliches, von dem gewöhnlichen (dem Kali) verschiedenes Alkali zu erkennen.

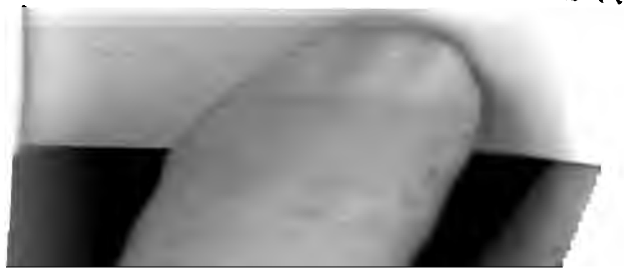
Die Chemie bildet sich jetzt als ein Zweig der Naturwissenschaften weiter aus: nicht mehr beirrt durch die Beschäftigung mit der Lösung alchemistischer Aufgaben, welchen bei den nun zu besprechenden Repräsentanten unserer Wissenschaft zwar zunächst manchmal noch Beachtung, aber dann stets nur sehr untergeordnete, geschenkt wird; nicht mehr in der einseitigen Auffassung, daß die Chemie wesentlich als die Grundlage der Heilkunde oder als Hülfsmittel für dieselbe abgebend anzusehen und zu fördern sei. Keineswegs aber wird die Chemie in dieser richtigeren Erkenntniß ihrer Aufgabe den Vertretern der Heilkunde etwas Fremdes. Es war ein schönes Vermächtniß der vorher vorzugsweise eingehaltenen medicinisch-chemischen Richtung an die Zeit, in welcher die Chemie vor Allem als Naturforschung betrieben wird: das Interesse, welches ausgezeichnete Aerzte immer noch an ihr nehmen, auch wenn sie erkennen, daß die Aufgabe der Chemie nicht so, wie man Dies früher geglaubt hatte, mit der Aufgabe der Heilkunde zusammenfalle, und wenn sie vielmehr vor dem Mißbrauche der Chemie für die Medicin warnen. Von jeder solchen Verschmelzung der Chemie mit der Heilkunde hielt sich gerade Stahl fremd, und Dasselbe thaten seine, ebenfalls als

[illegible]

[illegible] der Chemie [illegible]

[illegible]

[illegible] Lehren an [illegible] Darstellung [illegible] Wesentlichen anzu- [illegible] Seiten [illegible] nur seltener nur [illegible] eine mittelbare, [illegible] dinlängliche Be- [illegible] aufzufassen sei. [illegible] gingen nicht von [illegible] gewordene Autorität schwe- [illegible] erhielte z. B., daß -- noch [illegible] Orte (Halle), an wel- [illegible] reklamirt hatte -- ein sonst [illegible] sich gegen die Annahme [illegible] den vermeintlichen Gehalt [illegible] betreffe, die Thatsachen irrig ge- [illegible] worden seien und vielmehr einer solchen Annahme geradezu [illegible]sprechen: die Verkalkung eines solchen Metalles könne nicht [illegible] dem Weggang eines Bestandtheils, des Phlogistons, beruhen, [illegible] bei bei diesem Vorgange nehme das Gewicht nicht ab son dern zu, und die [illegible] eines Metallkalkes nicht auf dem Zutreten von [illegible] denn das Gewich[illegible] s ersteren



werde hiebei nicht größer sondern kleiner. Was bedeutendere Männer von Stahl's Ansichten Abweichendes lehrten, widersprach denselben mehr in Einzelnem als durchweg. In Deutschland war der berühmte F. Hoffmann (1660—1742), dem die analytische Chemie und namentlich die chemische Kenntniß der Mineralwasser so Erhebliches verdankte und dessen Scharfsinn die Magnesia und die Thonerde als eigenthümliche Erden erkennen ließ, wohl der Ansicht, daß der Schwefel aus Säure und Phlogiston zusammengesetzt sei, entzündbare Körper etwas als Phlogiston zu Bezeichnendes enthalten, aber zweifelnd äußerte er sich darüber, ob die Reduction der Metallkalke wirklich auf der Zuführung von Phlogiston, die Verkalkung auf dem Weggehen desselben Bestandtheiles beruhe, oder ob nicht im Gegentheil ein, von Hoffmann ziemlich unbestimmt als ein saurer bezeichneter Stoff bei der Verkalkung der Metalle denselben zutrete, bei der Reduction durch das Reductionsmittel absorbirt werde. In Holland ging H. Boerhave (1668—1738), dessen Elementa chemiae als Lehrbuch unserer Wissenschaft mit Recht so hochgeschätzt waren, über die ihm doch gut bekannten Stahl'schen Ansichten hinweg, sie nicht direct bekämpfend aber indirect vor ihnen als weniger begründeten warnend, und namentlich zog er in Zweifel, ob wirklich die Metalle aus erdigem Bestandtheil und dem Princip der Brennbarkeit zusammengesetzt seien. Bei beiden Männern, welche für die Förderung und die Verbreitung chemischer Kenntnisse so viel gethan haben, bei manchen Anderen, welche sich in ähnlicher Weise äußerten, trat aber gerade Das, was wir in der Stahl'schen Lehre so hoch zu stellen haben: das Erfassen analoger Vorgänge als solcher, wenn auch mit unrichtiger Deutung, wieder zurück. — Andererseits nahmen auch Manche Das an, was Stahl's Lehre ihnen an Fortschritt der chemischen Erkenntniß in sich zu schließen schien, aber scheinbar selbstständig an frühere Ansichten anknüpfend und für den Ausdruck der neuen erweiterten Vorstellungen noch ungeeignete ältere Benennungen, gerade für das Princip der Brennbarkeit, gebrauchend. So einer der Chemiker, die an dem Ende des siebenzehnten und

in dem Anfange des achtzehnten Jahrhunderts in Frankreich neben dem bereits besprochenen Lemery hervorragendere waren: W. Homberg (1652—1715), welcher auch seinerseits darzulegen suchte, daß in den verbrennlichen Mineralien und in den pflanzlichen Substanzen dasselbe Princip der Brennbarkeit enthalten sei, das er indeß noch immer als Schwefel bezeichnete; in diesem Sinne sprach er von dem Schwefel des gemeinen Schwefels, welcher letztere außer diesem Princip der Brennbarkeit auch Säure, Erde und selbst eine geringe Menge eines metallischen Bestandtheiles enthalte. Und ebenso bezeichnete nach dem Bekanntwerden von Stahl's Ansichten, dieselben gleichfalls im Wesentlichen annehmend, St. F. Geoffroy (1672—1731) das, was der Erstere Phlogiston genannt hatte, noch als schwefeliges oder öliges Princip oder das im Eisen angenommene Brennbare gar als den bituminösen Bestandtheil desselben, und Cl. J. Geoffroy (1686—1752) das Brennbare, welches bei dem Erhitzen von Pottasche mit thierischen Stoffen der ersteren zutrete und das Alkali fähig mache, s. g. Blutlauge und Berlinerblau zu bilden, immer noch als das schwefelige Princip. Aber diese Sprödigkeit, die Annahme neuer Ansichten durch den Gebrauch der zum Ausdruck derselben gewählten neuen Bezeichnungen offen anzuerkennen, wurde dann auch abgestreift, und in Frankreich die Lehre vom Phlogiston schließlich so rückhaltlos adoptirt, wie in Deutschland, wo dieselbe bald ganz eigentlich heimisch geworden war und längere Zeit Vortheile, dann Nachtheile brachte: Vortheile auch hier zunächst darin, wie neue Arbeiten dieser Lehre sich anfügten, den Inhalt derselben vervollständigend und für die Darlegung neuer Resultate eine verständlichere und den verschiedenen Chemikern gemeinsame Ausdrucksweise findend; Nachtheile, sofern später gerade für Deutschland das Festhalten an der hier als national betrachteten Lehre länger die Anerkennung Dessen hinderte, was diese Lehre berichtigte und an ihre Stelle trat, als es wohl sonst der Fall gewesen wäre.

Von einer Bestreitung der Phlogistontheorie war aber noch nicht die Rede für diejenigen Forscher, welche in Deutschland

um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts die Chemie vorzugsweise repräsentirten. Da, wo Stahl zuletzt lebte und die Reihe verdienstvoller Chemiker einleitete, welche hier in kaum unterbrochener Folge zu dem Vorschreiten unserer Wissenschaft mächtig beigetragen haben: zu Berlin waren es nach K. Neumann (1683—1737), der seinen Zeitgenossen als bedeutender Chemiker galt, namentlich J. H. Pott (1692—1777) und A. S. Marggráf (1709—1783), welche dieser Theorie ganz zustimmten und ihrer Zustimmung durch das Ansehen Gewicht gaben, das ihnen auf Grund ihrer selbstständigen Leistungen zuerkannt wurde: Pott, welcher vorzugsweise das Verhalten mineralischer Substanzen bei hoher Temperatur zum Gegenstande seiner Versuche machte und dessen Angaben über die Einwirkung der Hitze auf die verschiedenen Erden und Gesteine und Gemische derselben längere Zeit die Grundlage Dessen ausmachten, was man über diesen Gegenstand wußte; Marggraf welcher im Gegensatze hierzu vorzugsweise das Verhalten der Körper auf nassem Weg untersuchte, in dieser Richtung unsere Wissenschaft mit neuen Wahrnehmungen bereicherte, die analytische Chemie die erheblichsten Fortschritte machen ließ, die damals noch nöthigen Beweise dafür beibrachte, daß das Natron ein eigenthümliches Alkali ist, die Magnesia und die Thonerde eigenthümliche Erden sind, und der Ansicht der hervorragendsten Autoritäten der zunächst vorausgegangenen Zeit entgegen zeigte, daß das vegetabilische Alkali keineswegs erst bei dem Verbrennen von Holz, dem Glühen von Weinstein u. s. w. durch Zusammenfügung anderer Bestandtheile dieser Körper entsteht, sondern in ihnen präexistirt. — Und ebenso wenig ging eine Bestreitung der Phlogistontheorie von den Männern aus, welche um jene Zeit zu Paris Das, was man in Frankreich von der Chemie wußte und für sie arbeitete, vor Anderen repräsentirten: von J. Hellot (1685—1766), welcher neben seinen Bestrebungen, die technische Anwendung der Chemie (für die Porcellanfabrication, die Färberei u. A.) zu fördern, auch für die reine Chemie Schätzbares geleistet hat; von H. L. Duhamel du Monceau

(1700—1781), dessen Eifer für andere Zweige der Wissenschaft und namentlich für die Botanik eine erfolgreiche Beschäftigung mit der Chemie nicht ausschloß, in welcher er eine Reihe selbstständiger Untersuchungen ausgeführt und in deren Geschichte genannt zu werden, er durch den von ihm zuerst vollständiger erbrachten Beweis für die schon von Stahl gemachte Wahrnehmung, daß die Basis des Kochsalzes ein eigenthümliches Alkali ist, sich ein Anrecht erworben hat; von P. J. Macquer (1718—1784), dem Hauptvertreter der Phlogistontheorie in Frankreich zu jener Zeit und noch dann, als die Bekämpfung dieser Lehre fast schon sich zur Besiegung derselben gestaltet hatte, einem Forscher, welchem die Chemie eine größere Zahl anerkennenswerther Arbeiten verdankt, und einem Schriftsteller, dessen Werke ganz besonders Anhaltspunkte dafür gewähren, über den Zustand unserer Wissenschaft und über die in ihr gültigen Ansichten während der Decennien urtheilen zu lassen, die dem Sturze der Phlogistontheorie vorausgingen; ich beziehe mich in der Uebersicht, welche ich über die Ausbildung der Chemie zu jener Zeit bald zu geben habe, öfters auf sie.

Für die Geltendmachung der Betrachtungsweise, welche diese Theorie zu jähem Sturze brachte, übte sich unsere Wissenschaft gleichsam vorerst an einem weniger umfassenden Gegenstand: an der Frage über die Beziehung, in welcher die ätzenden Alkalien zu den s. g. milden (den kohlensauren, wie man sie später nannte) stehen. Die Berücksichtigung der Gewichtsverhältnisse war es, welche die bis dahin allgemein angenommene Stahl'sche Lehre über die Verbrennung und die Verkalkung als eine irrige erkennen ließ; die Berücksichtigung der Gewichtsverhältnisse war es auch, welche schon vorher in Schottland J. Black (1728—1799) zur Aufstellung der, jene Beziehung der verschiedenen Zustände der Alkalien betreffenden Ansicht führte, welche wir jetzt noch als die richtige anerkennen. Die um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts fast allgemein gültige Lehre war die, daß es mit zu den wesentlichen Eigenschaften der Alkalien, für den reinen

Zustand derselben, gehöre, mit Säuren aufzubrausen. Der Kalk war als etwas den Alkalien Nahestehendes schon lange erkannt; der milde Kalk (der Kalkstein) könne nun durch Brennen zu ätzendem werden, auf Grund davon, daß ihm Feuermaterie zutrete, und wiederum könne mildes Alkali — Pottasche z. B. — dadurch zu ätzendem werden, daß man es mit ätzendem Kalk behandele, auf Grund davon, daß der Aetzkalk die in ihm enthaltene Feuermaterie, den Träger der Kausticität, an das Alkali abgebe. Und wo in jener Zeit über diesen Gegenstand Ansichten ausgesprochen wurden, welche mit der soeben kurz in Erinnerung gebrachten Lehre nicht ganz übereinstimmten, war ebensowenig das Richtige getroffen, vielmehr durchweg Das unbestritten gelassen, daß mildes, mit Säuren aufbrausendes Alkali das Einfachere, ätzendes, diese Erscheinung nicht mehr zeigendes etwas Zusammengesetzteres, durch Zutreten von noch Anderem Resultirendes sei. Black widerlegte (1755) diese Meinung, durch Versuche, welche er über die beiden Zustände der Magnesia, den milden und den ätzenden, und den Uebergang des einen in den anderen anstellte, und durch richtige Deutung Dessen, was ihm Gewichtsbestimmungen hierbei ergaben. Für die Magnesia, die so lange mit dem Kalk verwechselt worden war, bestätigte er dabei die schon von Hoffmann ausgesprochene Eigenthümlichkeit derselben; aber die Analogie der Magnesia mit dem Kalk und daß, was für die erstere in Betreff der Beziehung des milden zu dem ätzenden Zustande sich ergebe, auch für den Kalk gelte und dann auch für die Alkalien, blieb dabei gewahrt. Und eine glückliche Fügung war es, daß Black seine Versuche gerade mit der Magnesia anstellte: der alkalischen Erde, für welche der Uebergang aus dem milden in den ätzenden Zustand bei niedrigerer Temperatur statt hat und die Gewichtsänderungen bei dem Uebergang aus einem der genannten Zustände in den anderen größer sind, als bei irgend einem anderen der damals bekannten, hier in Betracht kommenden Körper. Black fand es auffallend, daß Aetzkalk, wenn er an der Luft zu mildem wird, nicht in Folge des Wegganges der darin ange-

nommenen Feuermaterie leichter werde; aber darüber hinaus, nur ein Bedenken gegen die Richtigkeit der herrschenden Ansicht zu erheben, ging er mit der Erkenntniß, durch was denn wirklich der Unterschied zwischen dem milden Zustand und dem ätzenden bedingt sei. Daß die milde Magnesia bei der Ueberführung in ätzende durch Glühen bedeutend an Gewicht verliert, daß Dieses auf dem Weggang einer im freien Zustande luftförmigen Substanz beruht, daß die geglühte Magnesia sich ohne Aufbrausen und Entwickelung dieser Substanz in Säuren löst aber als milde durch milde Alkalien gefällt wird, letzteren den Gehalt an dieser Substanz entnehmend, und daß nach dem Glühen einer gewissen Menge milder Magnesia, Lösen des Rückstandes in Säure, Fällen mit mildem Alkali selbst wieder das ursprüngliche Gewicht an milder Magnesia erhalten wird: diese durch Versuche festgestellten Resultate begründeten seine Ueberzeugung, daß, im Gegensatze zu dem bis dahin für wahr Gehaltenen, nicht die milden sondern die ätzenden Alkalien das Einfachere sind, die ersteren aber Verbindungen der letzteren mit einer Substanz, welche, in diesen Verbindungen fixirt, im freien Zustande flüchtig, luftförmig ist, aus einigen dieser Verbindungen durch Hitze, aus allen durch Säuren ausgetrieben werden kann und die Ursache des Aufbrausens abgiebt. Die s. g. fixe Luft, deren Bildung bei dem Athmen und bei dem Verbrennen von Kohlen, deren Identität mit der bei der Gährung sich entwickelnden Luftart Black auch erkannte, wurde als ein Körper nachgewiesen, welcher Verbindungen eingehen kann mit ätzenden Alkalien, sie durch theilweises Aufheben ihrer characteristischen Eigenschaften zu milden machend. — Ein Vorspiel gab diese Untersuchung und die in ihr sich erfolgreich geltend machende Betrachtungsweise, daß das Leichterwerden eines Körpers den Verlust an einem Bestandtheil und das Schwererwerden eines Körpers das Eingehen desselben in eine Verbindung anzeigt, für den Kampf gegen die Phlogistontheorie ab, welcher zwanzig Jahre später ernstlich begonnen wurde, dieselben Anhaltspunkte zur Beurtheilung benutzend, wann man einen Körper als einen Bestand-

theil verlierend, wann ihn als in Verbindungen eingehend zu betrachten habe. Und merkwürdig ist noch, daß für die Verbrennungstheorie, die dann an die Stelle der Lehre vom Phlogiston trat und in welcher zunächst die bei Verbrennungsvorgängen zum Vorscheine kommende Wärme als auf einem Freiwerden der in dem Sauerstoffgas gebundenen Wärme beruhend angesehen wurde, — daß für diese Theorie wiederum Black Der gewesen war, welcher (um 1760) den Begriff der gebundenen Wärme in elastischen Flüssigkeiten erfaßt und ihn in die Wissenschaft eingeführt hatte: durch seine Erkenntniß, daß bei dem Schmelzen eines starren Körpers, bei dem Uebergang eines Körpers aus dem tropfbar-flüssigen in den elastisch-flüssigen Zustand Wärme latent und daß diese latente Wärme bei der Abänderung des Zustandes in entgegengesetzter Richtung wieder frei wird.

In der s. g. fixen Luft lernte man zuerst einen mit wichtigen chemischen Eigenschaften begabten luftförmigen aber von der gemeinen Luft verschiedenen Körper kennen. Van Helmont's Unterscheidung besonderer luftförmiger Körper, der Gase, von der gemeinen Luft war nicht zur Anerkennung gekommen, und in so vielerlei Weise man auch vor Black „künstliche Luft" dargestellt hatte: eine wesentliche Verschiedenheit derselben von der atmosphärischen Luft war nicht zugestanden, nur eine Verschiedenheit der Eigenschaften in Folge von Beimischungen angenommen worden. Nicht sofort für alle, aber doch für sehr viele Chemiker war Black's Untersuchung der fixen Luft und der Nachweis der sie, gerade der atmosphärischen Luft gegenüber, als eine besondere Luftart auszeichnenden Eigenschaften der Grundstein, auf welchen sich die Anerkennung stützte, daß die Luftform nicht etwa nur Einem Körper zusteht, sondern eine Aggregatform ist, welche untereinander ebenso verschiedenen Körpern zukommen kann, wie die mannichfaltigen starren, die mannichfaltigen flüssigen Körper unter einander verschieden sind. In der Auffindung anderer

Luftarten, in dem Nachweis ihrer Eigenthümlichkeit, in der Untersuchung ihres chemischen Verhaltens und ihrer Beziehungen zu anderen Substanzen bildete sich nun unsere Wissenschaft zunächst ganz hauptsächlich weiter aus, einen Zeitraum hindurch, dessen vorwaltenden Character man denn auch in der Art bezeichnete, daß man die „pneumatische Chemie" als die vorzugsweise zu bearbeitende hervorhob, ähnlich etwa, wie in neuerer Zeit die organische Chemie als das die Arbeiten der Chemiker vorzugsweise beschäftigende Gebiet hervortritt und als das, die in der jetzigen Phase der Entwickelung zunächst anzustrebende Förderung des Wissens gewährende von Vielen hervorgehoben wird. Und in der That: für jede der großen Fragen, welche in der nun zu besprechenden Zeit die Chemiker in Anspruch nehmen und anders beantwortet werden, als Dies bisher geschehen, spielt die Kenntniß gasförmiger Körper und die Art, wie man sie und ihr Verhalten betrachtet, eine Hauptrolle.

Mehrere Männer, die sich noch ganz zu der Phlogistontheorie bekennen, zeichnen sich durch wichtige Leistungen gerade in dieser Richtung aus; ihre Arbeiten greifen vielfach in einander ein, und eine gedrängtere Darlegung der Verdienste jedes Einzelnen wird dadurch erschwert. Aber Keiner unter ihnen hat auf dem Felde der pneumatischen Chemie, was die Anzahl neu entdeckter eigenthümlicher Luftarten betrifft, eine reichere Ernte gehalten, als der Engländer J. Priestley (1733—1804). Nicht, daß er dieses Feld durch systematisch ausgeführte Untersuchungen bestellt und in consequenter Beschäftigung mit der Lösung großer wissenschaftlicher Probleme eine Entdeckung nach der andern gemacht hätte; sondern mehr vereinzelt als zusammenhängend stehen seine Entdeckungen da, und wie oft er auch auf denselben Gegenstand zurückkommt, aphoristisch mehr sind seine Mittheilungen, als daß sie die chemische Geschichte eines Körpers, namentlich was die Beziehungen desselben zu anderen betrifft, zum Abschluß hätten bringen wollen. Priestley, welcher sich auf so verschiedenen Gebieten des Wissens versucht hat, kam an die Beschäftigung mit Chemie, ohne mit Dem irgend gründlicher bekannt zu

sein, was diese bis dahin kennen gelehrt hatte und namentlich in ihrem auf die Analyse bezüglichen Theile bereits leisten konnte; aber ein eminentes Talent bewährte er, innerhalb des von ihm gewählten Kreises chemischer Arbeiten Neues zu finden. Treffend vergleicht er selbst einmal, wie sich ihm Neues biete, was Anderen und besser in der Chemie Bewanderten entgangen, mit Jagdglück: wie auch wohl Denen, welche ein Revier am Besten kennen, jede Beute entgehen könne, während sie Solchen, die hier als Neulinge sich an dem Jagen betheiligen, in den Weg komme. Mit dem qualitativen Verhalten vieler und selbst gewöhnlicher Körper wenig bekannt hatte Priestley vollends für die Richtung, welche schon zu seiner Zeit als die zur rechten Beurtheilung der Beziehungen der verschiedenen Körper unter einander ein nothwendiges Hülfsmittel abgebende erkannt war und benutzt wurde: für die Richtung der quantitativen Untersuchungsweise keinen Sinn; und doch hat er Entdeckungen gemacht, welche für die zunächst zu erringende bessere Erkenntniß chemischer Vorgänge den mächtigsten Anstoß gaben, die wichtigsten Anhatspunkte boten. An Allem, was gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts einen Umschwung in den Ansichten der Chemiker bewirkte, finden wir Priestley mitbetheiligt, aber Nichts davon brachte er zur Entscheidung; zu Fragen von größter Tragweite gaben Beobachtungen, welche er gemacht hatte, Veranlassung, aber nicht einmal das Material zu einer endgültigen Beantwortung gewann er, geschweige denn daß er diese Beantwortung selbst gegeben hätte. Indeß auch eine nahe liegende Zeit bietet noch Beispiele dafür, daß der Scharfsinn eines Chemikers mehr zur Wahrnehmung von Neuem als zu eigentlicher Erkenntniß desselben geführt, der Wissenschaft eher durch Auffindung von Solchem, was ihm noch Problem blieb, als durch definitive Lösung des Problems genützt hat.

Von 1771 an war Priestley mit Versuchen darüber beschäftigt, wie die Luft durch Antheilnahme an chemischen und physiologischen Vorgängen verändert wird. Er constatirte, daß durch das Brennen von Kerzen u. a., durch das Athmen von

Thieren innerhalb eines abgeschlossenen Raumes gemeiner Luft diese verdorben, d. h. zur Unterhaltung des Verbrennens und des Athmens ungeeignet wird, aber im Gegensatze zu seiner Vermuthung, daß lebende Pflanzen ebenso auf die Luft wirken möchten wie lebende Thiere, ergab sich ihm, daß Luft, welche durch die erstgenannten Vorgänge verdorben war, durch das Wachsen von Pflanzen in ihr wieder verbessert wird. Für die Prüfung, in wie weit Luft durch gewisse Einwirkungen verdorben oder wieder verbessert worden sei, fand er bald (1772) ein geeigneteres Mittel als das zuerst, übrigens von ihm auch später noch gern angewendete: zu beobachten, wie sich eine Maus in solcher Luft befinde und wie lange sie in einem gewissen Raume derselben anscheinend ungefährdet zu verweilen vermöge; die Raumverminderung, welche sich bei dem Zusammenbringen von Luft mit s. g. Salpeterluft (Stickoxyd, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kupfer oder andere Metalle dargestellt) über Wasser zeigt, gab ihm einen Maßstab ab für das Verdorbensein der Luft, sofern sie bei weniger verdorbener Luft größer ist. Die Salpeterluft lehrte er als eigenthümliche Luftart kennen. Versuche, bei welchen Kohlen in einem abgeschlossenen Luftraume verbrannt wurden, ließen auch ihn wahrnehmen, daß sich hierbei fixe Luft bildet, und weiter noch, daß nach der Absorption der letzteren durch Kalkwasser das ursprüngliche Luftvolum um ein Fünftheil verkleinert, die rückständige Luft aber ganz verdorben ist. Volumverminderung, und Verdorbensein der rückständigen Luft, beobachtete er auch bei dem Verkalken von Blei oder Zinn in geschlossenem Raume. Die Verderbung der Luft wurde von ihm als auf Beladung derselben mit Phlogiston: auf Phlogistisirung beruhend betrachtend; an der von ihm 1774 durch Erhitzen von rothem Quecksilberkalk erhaltenen Luft fand er die Merkmale der Unverdorbenheit in solchem Grade, daß im Vergleiche mit ihr selbst die gemeine Luft als schon etwas verdorbene oder phlogistisirte erscheint; als dephlogistisirte Luft bezeichnete er das von ihm entdeckte, dann auch noch aus anderen Substanzen dargestellte Sauerstoffgas, und die Messung der Un-

verdorbenheit der Luft wurde zu einer Bestimmung der in der letzteren, gemischt mit bereits phlogistisirter, enthaltenen dephlogistisirten Luft.

Aber von welcher Bedeutung auch diese Thatsachen für eine bessere Erklärung der Verbrennung und der Verkalkung waren: sie erschloß sich Priestley nicht, welcher an der Annahme des Phlogistons festhielt und sich lieber, unter starrer Beibehaltung dieser Annahme, unklaren und im Verlaufe seiner Beschäftigung mit Chemie sich widersprechenden Vorstellungen hingab, als daß er die, von ihm stets hartnäckig bestrittene Lavoisier'sche Lehre anerkannt hätte. Der Phlogistontheorie, welche ursprünglich nur zur Erklärung qualitativer Erscheinungen aufgestellt war, blieb Priestley als unermüdlicher, als der letzte namhafte Vertheidiger derselben auch noch getreu, als die Berücksichtigung der Gewichtsverhältnisse und der Gewichtsänderungen in den Vordergrund der Betrachtung gestellt wurde und nicht mehr umgangen werden konnte; auch da noch hielt Priestley daran fest, daß in den brennbaren Körpern und in den Metallen Phlogiston enthalten sei, welches bei der Verbrennung und Verkalkung austrete, um sich mit der Luft oder einem Bestandtheile derselben (der dephlogistisirten Luft) zu vereinigen, und eine Erklärung, weßhalb der Metallkalk doch mehr wiege als das Metall, glaubte er durch die Annahme geben zu können, daß dem Metallkalk, wie er in dem Metall neben Phlogiston enthalten gewesen sei, bei dem Austreten des letzteren Das wiederum zugehe, was aus der Vereinigung des Phlogistons mit der Luft oder einem Bestandtheile derselben als neue Verbindung oder als Ausgeschiedenes resultire, und daß hierauf die Vergrößerung des Gewichtes des Metallkalkes, wie derselbe schließlich bei dem Versuch erhalten wird, beruhe. Schon dies Beispiel zeigt, daß seine Erklärungen gerade nicht ganz einfache waren; ich gehe auch hier auf eine vollständigere Darlegung seiner Vorstellungen, wie er sie für einzelne Körper und Vorgänge aussprach, nicht ein, auch nicht darauf, wie er sich bezüglich der, vor ihm bereits behaupteten Identität der brennbaren Luft (des Wasserstoffs)

mit dem Phlogiston äußerte, welcher Behauptung er bald zuneigte, ihr selbst durch seine Entdeckung der Reduction von Metallkalken durch Einwirkung von brennbarer Luft bei höherer Temperatur (1782) eine weitere Stütze gewährend, bald entgegentrat, immerhin aber die brennbare Luft als sehr reich an Phlogiston betrachtend.

In ähnlicher Weise blieben andere Thatsachen, welche Priestley beobachtete und die zur besseren Erkenntniß wichtigster Gegenstände hinführten, für ihn mehr verwirrend als aufklärend. So leitete ihn die Beobachtung der Thatsache (1781), daß bei der Explosion von brennbarer mit atmosphärischer Luft Wasser zum Vorschein kommt, nicht zur Erkenntniß der Bildung und Zusammensetzung des Wassers; und daß das letztere zusammengesetzt sei, wie bald nachher entdeckt und von Lavoisier in unzweideutiger Weise ausgesprochen wurde, fand an Priestley den hartnäckigsten Gegner, welcher stets dabei blieb, das bei der Verbrennung der brennbaren Luft zu erhaltende Wasser sei nur aus den bei dem Vorgang verschwindenden Gasen ausgeschiedenes. Er zuerst hatte (schon 1773) beobachtet, daß bei dem Durchschlagen electrischer Funken durch atmosphärische Luft, welche mit blauer Lackmustinktur in Berührung ist, das Luftvolum sich verkleinert und die Flüssigkeit geröthet wird (er glaubte, fixe Luft bilde sich, und die electrische Materie müsse entweder Phlogiston sein oder es enthalten), er dann den Anstoß dazu gegeben, daß man die atmosphärische Luft als aus dephlogistisirter und phlogistisirter zu betrachten habe; aber als später wahrgenommen und von ihm bestätigt wurde, daß die nach der Explosion von (unreinem) Knallgas vorhandene Flüssigkeit eine Säure enthält, welche Andere als Salpetersäure erkannten, und es sich um die Entstehung der letzteren handelte, war gerade für Priestley Das, was er selbst früher gefunden, keine Anhaltspunkte für die Erkenntniß bietend, in welchen Beziehungen die Salpetersäure zu der dephlogistisirten und der phlogistisirten Luft stehe, sondern standhaft behauptete er nun, Salpetersäure sei das wesentliche Product, das aus brennbarer Luft und dephlogistisirter

Luft bei dem Verbrennen der ersteren entstehe. So führte ihn die Beobachtung der Thatsache (1775), daß bei fortgesetztem Durchschlagen electrischer Funken durch die s. g. alkalische Luft (das Ammoniakgas; von ihm schon 1773 durch Erhitzen von Salmiak mit gelöschtem Kalk erhalten) dieselbe ihr Volum stark vergrößert und sich zu Luft, die bei Zusatz von Wasser unabsorbirt bleibt, umwandelt, nicht zu der Erkenntniß, was etwa hier neben der brennbaren Luft, deren Auftreten ihm nicht entging, zum Vorschein komme; und auch eine spätere Beobachtung (1783), daß bei dem Erhitzen von Bleikalk in alkalischer Luft der erstere reducirt wird und phlogistisirte Luft rückständig bleibt, führte ihn noch nicht zu der Entdeckung der wahren Zusammensetzung der alkalischen Luft. Was ihm hier versagt blieb, erschloß sich bald Anderen in genauerer Feststellung der Bedingungen und Erfolge und richtiger Deutung; später erst wurde klar gemacht, wie es sich mit der von Priestley (schon 1772, bei dem Glühen von Kalkstein in einer eisernen Röhre) beobachteten Bildung eines entzündlichen Gases verhält, das von ihm mit der eigentlichen brennbaren Luft (dem Wasserstoffgas) für identisch gehalten wurde und durch diese Verwechselung während einiger Zeit (von 1796 an, wo Priestley die Bildung dieses Gases, des Kohlenoxydes, bei dem Erhitzen von Hammerschlag mit Kohle besonders hervorhob) dem von Lavoisier aufgestellten Systeme so viele verwirrende Schwierigkeiten bot.

In dem Vorhergehenden wurden bereits mehrere Gase genannt, welche Priestley zuerst als eigenthümliche Luftarten kennen lehrte; aber größer noch ist die Zahl solcher Gase, welche er bei seinen Versuchen darzustellen lernte und mittelst der von ihm vervollkommneten Vorrichtungen, namentlich auch durch die Anwendung von Quecksilber an der Stelle von Wasser als Sperrflüssigkeit, aufzusammeln wußte. Schon 1773 beobachtete er, daß die Salpeterluft, wenn (feucht) längere Zeit mit Eisen in Berührung, zu einer anderen Luftart umgewandelt wird, und dieselbe Luftart (das Stickoxydul) erhielt er dann noch rascher bei Einwirkung der Salpeterluft auf Schwefelleber. Ueber Queck-

silber fing er mehrere Gase auf, welche er zuerst beschrieb: außer dem Ammoniakgas auch das salzsaure (1772), das schwefligsaure (1775) und das durch Erhitzen des Flußspaths mit Vitriolsäure in Glasretorten (1775) erhaltene Gas (das Fluorsiliciumgas; Priestley bezeichnete es als flußsaure Luft), dessen Natur erst von Anderen richtiger erkannt wurde; und wie er von jeder Säure glaubte, sie müsse eine ihr eigenthümliche Luftart zu liefern im Stande sein, beschrieb er (1775) auch ein aus der Essigsäure zu erhaltendes vegetabilisch-saures Gas, aber er selbst bezweifelte bald die Existenz einer solchen Luftart und nahm seine Angabe dann wieder zurück.

Wesentlich verschieden von Priestley's Leistungen für die Chemie waren die seines Landsmannes H. Cavendish (1731—1810). In enger Beziehung standen mehrfach die Arbeiten beider Forscher, sofern Versuche des Einen durch solche des Anderen veranlaßt, gekreuzt, vervollständigt wurden. Die Untersuchungen Cavendish's erstreckten sich nicht auf so vielerlei Körper und Vorgänge als die Priestley's, aber die des Ersteren waren durchgeführter, was die Behandlung jeder in Angriff genommenen Aufgabe betrifft, und die Ergebnisse waren theilweise von um so größerem Gewichte. Die von Priestley über denselben Vorgang oder Körper zu verschiedenen Zeiten gemachten Mittheilungen lassen es manchmal sehr zweifelhaft, welche Zeit man als die einer gewissen darauf bezüglichen Entdeckung nennen soll; während er einen Gegenstand, welcher ihm Neues bot, wohl wiederholt aber immer verhältnißmäßig nur flüchtig berührte, nahm Cavendish denselben fest in die Hand, ihn nach verschiedenen Seiten genauerer Feststellung Dessen, was er zeigt, unterwerfend. Priestley ging um so kühner und rascher von einer Entdeckung zur anderen, je weniger er sich bewußt war, wie viel bei jeder noch unerledigt blieb; Cavendish beharrte bei jeder Untersuchung, bis er mit Dem abgeschlossen hatte, was — von dem von ihm einmal eingenommenen und dann eingehaltenen Standpunkt aus — dem

zu erforschenden Gegenstand an Aufklärung zugewendet werden konnte. Priestley war hastig in der Mittheilung der Ergebnisse seiner Arbeiten, Cavendish zurückhaltend, und zwar so, daß Einiges, selbst Wichtigeres, überhaupt nicht von ihm publicirt worden ist und für Anderes die Verzögerung der Bekanntmachung von ihm erlangter Resultate bis zu möglichster Vervollständigung derselben, wo inzwischen Beobachtungen und Aussprüche Anderer rascher der Oeffentlichkeit übergeben wurden, verschiedene Ansichten darüber aufkommen ließ, wem eigentlich die Priorität einer wichtigen Entdeckung zuzuerkennen sei. Für Fragen, welche durch Wahrnehmungen Priestley's angeregt wurden, brachte Cavendish werthvolles Material zur Beantwortung bei, ohne die letztere selbst richtig auszusprechen: auch er blieb dem von der Phlogistontheorie gegebenen Standpunkte der Betrachtung treu, und von diesem aus gelangte er nicht zu einer richtigen Deutung des von ihm selbst Gefundenen; aber was er gefunden, ließ sofort das Wahre ersehen, wurde es von einem, durch jene Theorie nicht mehr beirrten Forscher wie Lavoisier ins Auge gefaßt.

Cavendish's naturwissenschaftliche Untersuchungen gehören nur zum Theile der Chemie an, und von Dem, was er in dieser Richtung gearbeitet, können hier nur die wichtigsten Ergebnisse in Erinnerung gebracht werden. Dahin gehört, daß er (1766) neben der Bestätigung der Eigenthümlichkeit der fixen Luft den Nachweis gab, daß die s. g. brennbare Luft aus Metallen gleichfalls eine eigenthümliche Luftart ist. Wie die Entwickelung der ersteren Luftart schon vor Black wahrgenommen worden war, ohne daß man die Erkenntniß festgehalten hatte, es sei diese Substanz eine von der gemeinen Luft ganz verschiedene: so auch die Entwickelung der letzteren Luftart vor Cavendish, welcher dieselbe zuerst genauer kennen lehrte. Er erhielt diese Luftart bei der Lösung von Zink oder Eisen in verdünnter Vitriolsäure oder in Salzsäure, oder von Zinn in der letzteren Säure: in derselben Menge bei Einwirkung der einen oder der anderen Säure auf dasselbe Gewicht Zink, von

mehr oder weniger verdünnter Vitriolsäure auf dasselbe Gewicht Eisen. Aber gleiche Gewichte jener Metalle ergaben ihm ungleiche, dem Verhältnisse nach bereits sehr annähernd richtig bestimmte Volume brennbarer Luft. Die in so verschiedener Weise dargestellte brennbare Luft erkannte er als sich gleich verhaltend: nicht bemerklich absorbirbar durch Wasser oder Alkalien, in gleichem Grade verbrennlich unter Mitwirkung gemeiner Luft oder explodirbar, wenn mit letzterer innerhalb gewisser Grenzen gemischt, welche er zu ermitteln suchte. Das specifische Gewicht dieser Luftart fand er viel geringer als das der gemeinen Luft, $\frac{1}{11}$ (richtig ist es $\frac{1}{14}$) von dem letzteren; er war nicht der Erste, welcher die Dichtigkeit künstlich dargestellter Luft mit der der gemeinen verglich, wohl aber der Erste, welcher eine Verschiedenheit erkannte und das specifische Gewicht eines Gases als etwas das letztere Characterisirendes nachwies. Ich darf nicht hier auf die Besprechung eingehen, wie Cavendish die Resultate der nach einem mangelhaften Verfahren ausgeführten Ermittelung des specifischen Gewichtes durch die Anwendung einer scharfsinnigst ausgedachten Methode zu controliren suchte; nicht, wie schon er die Feuchtigkeit sich entwickelnder Gase durch die Anwendung von Trockenröhren beseitigte, für die Messung von Gasvolumen auf Druck und Temperatur Rücksicht nahm. Aber Das ist anzugeben, was er über die Entstehung dieser brennbaren Luft dachte, welche er nicht erhielt, wenn er jene Metalle in Salpetersäure löste oder in heißem (nicht verdünntem) Vitriolöl: die brennbare Luft sei das in den Metallen enthaltene Phlogiston, und in Form dieser Luft entweiche dasselbe unverändert, während bei Einwirkung von Salpetersäure oder Vitriolöl auf die Metalle das Phlogiston zwar auch aus den letzteren austrete, aber unter Vereinigung mit diesen Säuren dann die Dämpfe phlogistisirter Säuren bilde, welche unentzündlich seien. — In seinen Mittheilungen über die fixe Luft gab er damals, bereits unter Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit, sehr annähernd richtige Bestimmungen über die Absorbirbarkeit dieser Luftart in Wasser und in Wein-

zu erforschenden Gegenstand an Aufklärung zugewendet werden konnte. Priestley war hastig in der Mittheilung der Ergebnisse seiner Arbeiten, Cavendish zurückhaltend, und zwar so, daß Einiges, selbst Wichtigeres, überhaupt nicht von ihm publicirt worden ist und für Anderes die Verzögerung der Bekanntmachung von ihm erlangter Resultate bis zu möglichster Vervollständigung derselben, wo inzwischen Beobachtungen und Aussprüche Anderer rascher der Oeffentlichkeit übergeben wurden, verschiedene Ansichten darüber aufkommen ließ, wem eigentlich die Priorität einer wichtigen Entdeckung zuzuerkennen sei. Für Fragen, welche durch Wahrnehmungen Priestley's angeregt wurden, brachte Cavendish werthvolles Material zur Beantwortung bei, ohne die letztere selbst richtig auszusprechen: auch er blieb dem von der Phlogistontheorie gegebenen Standpunkte der Betrachtung treu, und von diesem aus gelangte er nicht zu einer richtigen Deutung des von ihm selbst Gefundenen; aber was er gefunden, ließ sofort das Wahre ersehen, wurde es von einem, durch jene Theorie nicht mehr beirrten Forscher wie Lavoisier ins Auge gefaßt.

Cavendish's naturwissenschaftliche Untersuchungen gehören nur zum Theile der Chemie an, und von Dem, was er in dieser Richtung gearbeitet, können hier nur die wichtigsten Ergebnisse in Erinnerung gebracht werden. Dahin gehört, daß er (1766) neben der Bestätigung der Eigenthümlichkeit der fixen Luft den Nachweis gab, daß die s. g. brennbare Luft aus Metallen gleichfalls eine eigenthümliche Luftart ist. Wie die Entwickelung der ersteren Luftart schon vor Black wahrgenommen worden war, ohne daß man die Erkenntniß festgehalten hatte, es sei diese Substanz eine von der gemeinen Luft ganz verschiedene: so auch die Entwickelung der letzteren Luftart vor Cavendish, welcher dieselbe zuerst genauer kennen lehrte. Er erhielt diese Luftart bei der Lösung von Zink oder Eisen in verdünnter Vitriolsäure oder in Salzsäure, oder von Zinn in der letzteren Säure: in derselben Menge bei Einwirkung der einen oder der anderen Säure auf dasselbe Gewicht Zink, von

mehr oder weniger verdünnter Vitriolsäure auf dasselbe Gewicht Eisen. Aber gleiche Gewichte jener Metalle ergaben ihm ungleiche, dem Verhältnisse nach bereits sehr annähernd richtig bestimmte Volume brennbarer Luft. Die in so verschiedener Weise dargestellte brennbare Luft erkannte er als sich gleich verhaltend: nicht bemerklich absorbirbar durch Wasser oder Alkalien, in gleichem Grade verbrennlich unter Mitwirkung gemeiner Luft oder explodirbar, wenn mit letzterer innerhalb gewisser Grenzen gemischt, welche er zu ermitteln suchte. Das specifische Gewicht dieser Luftart fand er viel geringer als das der gemeinen Luft, 1/11 (richtig ist es 1/14) von dem letzteren; er war nicht der Erste, welcher die Dichtigkeit künstlich dargestellter Luft mit der der gemeinen verglich, wohl aber der Erste, welcher eine Verschiedenheit erkannte und das specifische Gewicht eines Gases als etwas das letztere Characterisirendes nachwies. Ich darf nicht hier auf die Besprechung eingehen, wie Cavendish die Resultate der nach einem mangelhaften Verfahren ausgeführten Ermittelung des specifischen Gewichtes durch die Anwendung einer scharfsinnigst ausgedachten Methode zu controliren suchte; nicht, wie schon er die Feuchtigkeit sich entwickelnder Gase durch die Anwendung von Trockenröhren beseitigte, für die Messung von Gasvolumen auf Druck und Temperatur Rücksicht nahm. Aber Das ist anzugeben, was er über die Entstehung dieser brennbaren Luft dachte, welche er nicht erhielt, wenn er jene Metalle in Salpetersäure löste oder in heißem (nicht verdünntem) Vitriolöl: die brennbare Luft sei das in den Metallen enthaltene Phlogiston, und in Form dieser Luft entweiche dasselbe unverändert, während bei Einwirkung von Salpetersäure oder Vitriolöl auf die Metalle das Phlogiston zwar auch aus den letzteren austrete, aber unter Vereinigung mit diesen Säuren dann die Dämpfe phlogistisirter Säuren bilde, welche unentzündlich seien. — In seinen Mittheilungen über die fixe Luft gab er damals, bereits unter Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit, sehr annähernd richtige Bestimmungen über die Absorbirbarkeit dieser Luftart in Wasser und in Wein-

geist, unter Beachtung des Einflusses der Temperatur und daß die fixe Luft aus einer Mischung derselben mit atmosphärischer in geringerer Menge von Wasser aufgenommen wird, als wenn im reinen Zustande mit dem letzteren in Berührung gebracht; er untersuchte den Einfluß der Zumischung von fixer Luft zu gemeiner auf das Vermögen der letzteren, die Verbrennung zu unterhalten; er fand das Verhältniß der specifischen Gewichte beider nahezu genau, wie 1,57 zu 1; er ermittelte, weniger genau, den Gehalt verschiedener starrer Substanzen an fixer Luft, in ähnlicher Weise, wie jetzt noch solche Bestimmungen ausgeführt werden. Und bei der Untersuchung eines Londoner Brunnenwassers fand er bald nachher (1767), daß unlösliche erdige Substanzen, welche fixe Luft enthalten, durch eine weitere Menge derselben in Wasser löslich gemacht sein können.

Das waren Untersuchungen, welche zu der Erkenntniß verschiedener Gase und ihrer Eigenschaften mächtig beitrugen und zu den Grundsteinen gehören, auf welchen unser jetziges Wissen über solche Körper beruht. Was Cavendish hier bereits an Fähigkeit, quantitative Bestimmungen auf diesem Felde auszuführen, gezeigt hatte, bewährte er später, zunächst in der (1783 veröffentlichten) Ermittelung der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft. Priestley's Anwendung des Salpetergases zur Messung der Güte der Luft oder zur Bestimmung des noch nicht phlogistisirten Theiles derselben (S. 63 f.) hatte sehr wechselnde Resultate gegeben, und innerhalb weiter Grenzen hielt man den Gehalt der gemeinen Luft an dephlogistisirter für veränderlich. Cavendish war es, welcher für das unsichere Verfahren erkannte, wie mit demselben sichere Resultate zu erhalten seien, und durch eine mit großer Ausdauer fortgesetzte Reihe von Versuchen (schon 1781) feststellte, daß die Luft an demselben Orte während längerer Zeit ihre Zusammensetzung nicht merklich ändert und die Luft von verschiedenen Orten nicht merklich verschieden zusammengesetzt ist; was er fand, ist, in unsere Ausdrucksweise übersetzt, daß in 100 Vol. Luft 20,8 Vol. dephlogistisirte Luft (richtig: 20,9) enthalten seien; in runder Zahl werden von Ca-

vendish später immer 4/5 der atmosphärischen Luft, dem Volum nach, als aus phlogistisirter, 1/5 Vol. als aus dephlogistisirter Luft bestehend angenommen.

Eine andere Reihe von Versuchen (1784 veröffentlicht, theilweise schon 1781 ausgeführt) hatte zum Gegenstand, die Ursache der Volumverminderung der Luft bei solchen Vorgängen ausfindig zu machen, bei welchen sie phlogistisirt werde, und zu entdecken, was aus der hierbei fortgehenden oder verdichteten Luft werde. Um die damals von Einigen gehegte Ansicht zu prüfen, daß bei der Phlogistisirung der Luft stets fixe Luft sich bilde, schloß Cavendish solche Vorgänge aus dem Bereiche seiner Versuche aus, bei welchen vegetabilische oder mineralische Substanzen mit in's Spiel kommen, welche nachgewiesenermaßen bei chemischen Veränderungen fixe Luft ausgeben können; was bei der Phlogistisirung der Luft durch Metalle bei der Verkalkung derselben, durch Schwefel oder Phosphor bei dem Verbrennen dieser Substanzen, durch Salpetergas, durch Explosion der Mischung mit der aus Metallen erhaltenen brennbaren Luft eintrete, wollte er ergründen. Nach Cavendish fehlen entweder alle Anhaltspunkte, hierbei Bildung von fixer Luft anzunehmen, oder seine eigenen Versuche beweisen, daß diese Luftart sich nicht bildet; er zeigte auch, daß sich bei der Phlogistisirung der Luft durch brennenden Schwefel oder durch Schwefelleberlösung keine Salpetersäure, bei Phlogistisirung durch Salpetergas keine Vitriolsäure bildet. Aber namentlich beschäftigte ihn die Phlogistisirung der Luft mittelst brennbarer Luft — wie Cavendish ausdrücklich erinnert: der aus Metallen erhaltenen brennbaren Luft. Bei der Explosion eines Gemisches beider Luftarten in einem festgeschlossenen Gefäße durch den electrischen Funken ergab sich nicht, was ein anderer Chemiker 1781 gefunden zu haben glaubte: ein Gewichtsverlust, wohl aber, was da auch schon beobachtet worden war, eine Ausscheidung von Feuchtigkeit. Eine quantitative Bestimmung versuchte Cavendish zuerst: nach seinen Versuchen brauchen 1000 Volume gemeiner Luft (diese enthalten, wie hier erinnert werden mag, nach Cavendish's Ermittelung

208 Vol. dephlogistisirte Luft) zur vollständigen Phlogistisirung 423 Volume brennbare Luft, und dabei bleiben kaum mehr als $^4/_5$ von dem Volum der angewendeten gemeinen Luft zurück: die brennbare Luft und etwa $^1/_5$ der gemeinen Luft verlieren hierbei ihre Elasticität und werden zu einer Flüssigkeit, welche, nach Versuchen in größerem Maßstab, Wasser ist. Ein Versuch mit einem Gemische von 1 Volum dephlogistisirter Luft mit etwas weniger als 2 (mit 1,9) Vol. brennbarer ergab, daß bei der Explosion fast alle hier vorhandene Luft ihre Elasticität verlor, und nur wenig Luft zurückblieb, welche reicher an dephlogistisirter Luft befunden wurde als es die gemeine Luft ist; öftere Wiederholung des Versuches in demselben Gefäße ließ, was aus der verschwundenen Luft wird, in etwas größerer Menge erhalten: es war Wasser, das eine kleine Menge Salpetersäure enthielt. Diese Säure trat in merklich größerer Menge auf, wenn das Verhältniß der dephlogistisirten Luft zu der brennbaren größer genommen wurde, als wenn die Menge der letzteren zur vollständigen Phlogistisirung der ersteren genügte; und dieselbe Säure wurde bei Anwendung von dephlogistisirter Luft erhalten, die in verschiedener Weise dargestellt war. An Verunreinigungen der von ihm angewendeten Luftarten dachte Cavendish, welcher die vorhergehenden Resultate bereits 1781 erhalten hatte, zunächst nur insoweit, daß er keinen Zweifel daran hegte, bei Versuchen mit vollkommen reiner dephlogistisirter und brennbarer Luft werden diese durch Explosion ihrer ganzen Menge nach verdichtet werden; eine größere Bedeutung gewannen aber diese Verunreinigungen, als es sich für ihn dann um die Auffindung der Quelle handelte, welcher die, das Auftreten von Wasser meistens begleitende Salpetersäure entstammte. Und hierfür zog er namentlich in Betracht, daß phlogistisirte Luft (Stickstoff) eine Verbindung von Salpetersäure mit Phlogiston sei, und daß diese Luft, wenn als Verunreinigung neben überschüssiger dephlogistisirter Luft vorhanden, wegen der starken Verwandtschaft der letzteren zum Phlogiston bei der Phlogistisirung derselben durch brennbare Luft gleichzeitig ihres Phlogistons beraubt und so zu

Salpetersäure umgewandelt werden könne; einen, wie Cavendish selbst meinte, entscheidenden Beweis dafür, daß diese Erklärung die richtige sei, fand er in der durch wiederholte Versuche festgestellten Thatsache, daß bei der Explosion von dephlogistisirter Luft mit brennbarer mehr Salpetersäure in der sich verdichtenden Flüssigkeit enthalten ist, wenn dem Gasgemische vor der Explosion etwas phlogistisirte Luft zugesetzt worden war. Die Säurebildung bei der Entzündung der mit dephlogistisirter Luft gemischten brennbaren Luft war damit für Cavendish als etwas Unwesentliches nachgewiesen. Das Auftreten von Wasser war ihm das Wesentliche, und bezüglich dieses Resultates sprach er sich 1784 dahin aus: dephlogistisirte Luft sei als dephlogistisirtes Wasser zu betrachten, oder mit anderen Worten: Wasser bestehe aus dephlogistisirter Luft vereinigt mit Phlogiston; und brennbare Luft sei entweder reines Phlogiston oder aber (was er jetzt als wahrscheinlicher betrachtete) eine Verbindung von Wasser mit Phlogiston; denn gemäß solcher Annahme bilden beide Substanzen (die dephlogistisirte und die brennbare Luft) bei ihrer Vereinigung reines Wasser.

An diese Untersuchung schloß sich eine (1785 veröffentlichte) an, durch welche Cavendish die Ursache der Volumverminderung zu erkennen suchte, welche die atmosphärische Luft bei dem Durchschlagen electrischer Funken erleidet. Er fand bestätigt, daß sich hierbei eine Säure bildet, und er widerlegte, daß diese Säure fixe Luft sei (vgl. S. 65); er erkannte sie als Salpetersäure. Die Volumverminderung war bei Anwendung gemeiner Luft, die mit Kalkwasser in Berührung war, größer, als daß sie nur auf Phlogistisirung (Wegnahme der dephlogistisirten Luft) hätte beruhen können. Keiner der beiden Bestandtheile der atmosphärischen Luft zeigte für sich, wenn in Berührung mit Aetzlauge der Einwirkung electrischer Funken unterworfen, die Volumverminderung; Versuche zur Ermittelung, Luft von welcher Zusammensetzung unter diesen Umständen die stärkste Volumverminderung erleide, ergaben, daß eine Mischung von 3 Vol. atmosphärischer Luft mit 5 Vol. dephlogistisirter, oder (was nach Cavendish's

Angabe Dasselbe ist) von 3 Vol. phlogistisirter Luft mit 7 Vol. dephlogistisirter, hierbei fast ganz verschwindet (das richtige Verhältniß wäre 3 zu 5,3, resp. 3 zu 7,5). Die Erklärung der Bildung der Salpetersäure ergab sich ihm wiederum aus der Annahme, daß phlogistisirte Luft eine Verbindung von Salpetersäure mit Phlogiston sei, zusammen mit der, daß dephlogistisirte Luft dephlogistisirtes Wasser sei; das Zutreten der letzteren Luft zu einem phlogistonhaltigen Körper sei gleichbedeutend mit der Wegnahme des Phlogistons aus ihm und der Zufügung von Wasser, und es müsse also auch bei der chemischen Verbindung der dephlogistisirten Luft mit phlogistisirter letztere zu Salpetersäure und Wasser umgewandelt werden. In diesem Resultate seiner Untersuchung sah Cavendish auch mit Recht eine Bestätigung der vorher von ihm gegebenen Erklärung der Salpetersäurebildung bei der Explosion von brennbarer mit dephlogistisirter Luft: daß das Auftreten dieser Säure hier nur auf der Beimischung von etwas phlogistisirter Luft beruhe. — Daß wirklich eine Mischung von dephlogistisirter und phlogistisirter Luft durch electrische Funken zu Salpetersäure umgewandelt werden könne, wurde von Einzelnen bezweifelt; eine Zurückweisung dieser Zweifel enthielt die letzte der Chemie zugehörige Arbeit, welche Cavendish (1788) veröffentlicht hat.

Cavendish zog sich von der Chemie zurück, als der Sieg neuer Ansichten über die Phlogistontheorie sich entschieden hatte. Er war ein Anhänger dieser Theorie geblieben, und dabei hatte doch gerade er zur Erkenntniß von Thatsachen wesentlichst mitgewirkt, welche die Widerlegung der Lehre, daß Etwas als Phlogiston zu Bezeichnendes anzunehmen sei, vervollständigten. Er glaubte, daß das zu seiner Zeit in der Chemie neu Erkannte sich noch unter Beibehaltung der Annahme des Phlogistons deuten und in der Sprache der älteren Lehre ausdrücken lasse, und zu einem Abgehen von dem Bestehenden genügender Grund nicht gegeben sei; die Schlußfolgerungen aus seinen Versuchen wurden dadurch unklar im Ausdruck, theilweise unrichtig, was Thatsächliches betrifft. Von der früher (1766) aufgestellten Ansicht, daß

die brennbare Luft aus Metallen reines Phlogiston sei, ging er später (1784) wieder ab, zu einer Zeit, wo andere Anhänger der Phlogistontheorie die Rettung derselben wesentlich in einem Festhalten an dieser Ansicht sahen; diese brennbare Luft betrachtete er jetzt als eine Verbindung von Phlogiston mit Wasser, das letztere aber auch als zusammengesetzt, als Phlogiston enthaltend, und die dephlogistisirte Luft als Wasser, welches seines Phlogistons beraubt sei. Darauf fußend, daß dephlogistisirte Luft bei der Aufnahme von Phlogiston wieder Wasser bilde, glaubte er (1784), nachdem bereits Lavoisier's System vorlag, aussprechen zu können, experimental lasse sich wohl nur sehr schwierig zwischen diesem und der (allerdings etwas accomodirten) Phlogistontheorie entscheiden, da es auf Dasselbe hinauskomme, ob man einen Zutritt von dephlogistisirter Luft zu einem Körper annehme oder Austreten des Phlogistons aus dem letzteren und gleichzeitiges Zutreten von Wasser; diese Ansichten liegen auch den später (1785; vgl. S. 74) darüber, was bei Einwirkung der dephlogistisirten Luft auf phlogistonhaltige Körper statthabe, geäußerten Vorstellungen zu Grunde und dem Irrthum, das Auftreten von Salpetersäure bei der Vereinigung von phlogistisirter mit dephlogistisirter Luft müsse von einer Bildung von Wasser begleitet sein.

Unter den Zeitgenossen Priestley's und Cavendish's, welche der Phlogistontheorie treu blieben, sind es noch zwei, die sich in solcher Weise auszeichneten, daß wir hier bei ihnen zu verweilen haben: der Schwede Bergman und Scheele, welcher Letztere, in Deutschland geboren, gleichfalls Schweden als dem Land angehört, in welchem er seine ganze wissenschaftliche Thätigkeit entfaltete. Jeder derselben hat auch in der Richtung, deren Wichtigkeit für jene Zeit oben (S. 61) hervorgehoben wurde: in der der pneumatischen Chemie, gearbeitet; Scheele selbstständiger und mit bedeutenderen Resultaten, welche zu den von den letztbesprochenen Forschern erhaltenen in so enger Bezieh-

ung stehen, daß ich sie, und mit ihnen Scheele's Thätigkeit überhaupt paßlich hier zuerst bespreche.

Aeußerst mannichfaltig sind die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen, welche C. W. Scheele (1742—1786) ausgeführt hat. Auf dem Felde der pneumatischen Chemie hat er nicht so zahlreiche Entdeckungen gemacht, wie Priestley, und in der Ausführung quantitativer Bestimmungen stand er, wie auch in der Verfügung über dafür geeignete Apparate, hinter Cavendish zurück; aber außer auf jenem Felde hat er sich noch auf mehreren Gebieten der Chemie ausgezeichnet, welche für diese Forscher ferne liegende, theilweise unzugängliche waren. Auch Scheele's Arbeiten lassen mehrfach genaue Beobachtung von Thatsächlichem in höherem Grad anerkennen, als richtige Deutung desselben; andererseits betreffen sie jedoch häufig solche Gegenstände, für welche damals die Wichtigkeit des thatsächlich Gefundenen überwog und die der theoretischen Deutung der Resultate zurücktrat.

Ein merkwürdiges Beispiel von richtiger Beobachtung von Thatsachen, unrichtiger Deutung der Resultate, Erfassung einer irrigen Theorie und Hinleitung zu einer wichtigen Entdeckung gerade durch diese Theorie geben Scheele's Untersuchungen über die Luft und das Feuer, welche schon 1775 so, wie sie 1777 veröffentlicht worden sind, abgeschlossen waren. Sein Bestreben, selbstständig eine Ansicht über die Natur des Feuers und der Wärme zu gewinnen, veranlaßt ihn, die Luft mit in den Kreis seiner Versuche zu ziehen, um des Antheils willen, welchen sie an Feuer- und Wärmeerscheinungen hat. Er läßt auf ein abgesperrtes Volum atmosphärischer Luft verschiedene Substanzen einwirken, die als phlogistonhaltige betrachtet wurden und für welche bei dieser Einwirkung ein Austreten von Phlogiston anzunehmen war: Lösungen von Schwefelleber oder dem Kalisalz der phlogistisirten Vitriolsäure, den feuchten Niederschlag aus Eisenvitriollösung durch Kali, feuchte Eisenfeile u. a.; er findet, daß das Volum der Luft hierbei immer nach einem gewissen Verhältniß verringert wird, und die rückständig bleibende

Luft erweist sich ihm als ganz unfähig, Verbrennungserscheinungen zu unterhalten. Die ihm zunächst sich bietende Ansicht ist, die Luft ziehe sich bei der Aufnahme von Phlogiston auf ein kleineres Volum zusammen. Die rückständige Luft müßte dann wegen dieser Verkleinerung des erfüllten Raumes und des noch hinzugekommenen Gewichtes des Phlogistons specifisch schwerer sein, wie die gemeine Luft; zu seinem Erstaunen findet Scheele aber das Gegentheil. Ein Theil der Luft war also weggegangen, und zwar ohne daß derselbe sich, etwa als fixe Luft o. a., in den zu den Versuchen angewendeten Substanzen nach der Veränderung derselben durch die Einwirkung der Luft hätte wiederfinden lassen. Scheele schließt aus dem bis dahin von ihm Festgestellten, die gemeine Luft müsse aus zwei verschiedenen Luftarten bestehen, von welchen die eine der Fähigkeit, das Phlogiston anzuziehen, entbehre, die andere aber, ⅓ bis ¼ der gemeinen Luft dem Volume nach betragend, mit dieser Fähigkeit besonders ausgestattet sei; die erstere Luftart bleibe als Rückstand bei den vorbesprochenen Versuchen, aber zur Erkenntniß, was aus der zweiten Luftart nach ihrer Verbindung mit Phlogiston werde, seien weitere Versuche nothwendig. Diese stellt er nun in der Art an, daß er eigentliche Verbrennungen in abgesperrten Volumen gemeiner Luft vor sich gehen läßt: von Substanzen, welche keine luftähnlichen Flüssigkeiten bei dem Brennen bilden, wie Phosphor und die mittelst Eisen und Vitriolsäure dargestellte brennbare Luft (auch er findet, daß sich bei dem Verbrennen der letzteren keine fixe Luft bildet), und von Substanzen, welche hierbei fixe Luft entstehen lassen, wie Wachs, Weingeist, Holzkohle. Bei Anwendung der ersteren Substanzen zeigt sich ihm wieder die frühere Volumverminderung, bei Anwendung der letzteren eine mehr oder weniger nahe kommende nach Absorption der entstandenen fixen Luft. Einen Schritt weiter glaubt Scheele gekommen zu sein durch die Erkenntniß, daß die Vereinigung des Phlogistons mit einem Theile der gemeinen Luft das Volum der letzteren sich verringern läßt, einerlei ob die Vereinigung ohne oder mit Feuererscheinung vor sich geht. Und nun versteigt

er sich sofort zu der Behauptung, bei dieser Vereinigung müsse eine so zarte Verbindung entstanden sein, daß dieselbe fähig sei, die Poren der zum Abschluß der Luft angewendeten Glasgefäße zu durchdringen; und diese zarte Verbindung ist nach seiner Ansicht nichts Anderes, als das Feuer oder die Wärme. Diese Schlußfolgerung giebt er zugleich mit dem Beweise für die Richtigkeit derselben: daß man nämlich die Wärme zerlegen könne, durch Anwendung solcher Substanzen, welche ihr das darin enthaltene Phlogiston entziehen und ihren anderen Bestandtheil frei werden lassen, d. i. den Körper, welcher auch in der gemeinen Luft als der das Verbrennen unterhaltende Antheil derselben enthalten ist. Zu dieser Zerlegung der Wärme wendet er zuerst Salpetersäure an, welche seiner Ansicht nach mit großer Begierde so viel Phlogiston anzieht, daß aus dieser Vereinigung rothe rauchende Salpetersäure resultire; er destillirt Salpeter mit Vitriolöl, und neben rauchender Salpetersäure tritt in der That eine Luftart auf, welche die Verbrennung lebhafter unterhält als gemeine Luft, und die mit dem dreifachen Volume der Luft, welche nach dem Verbrennen von Phosphor in gemeiner Luft übrig geblieben war, gemischt eine, nach Scheele's Urtheil in allen Stücken der gemeinen gleichkommende Luft giebt. Nach Scheele's Vorstellung bildet das Phlogiston der Kohlen, deren Verbrennung die zu der Operation nöthige Hitze giebt, mit einem Bestandtheile der zutretenden Luft Wärme, und ein Theil dieser Verbindung, der Wärme, wird in der Retorte wieder zersetzt zu Phlogiston, das an die Salpetersäure tritt, und jenem nun im reineren Zustande frei werdenden Bestandtheil der Atmosphäre. Und diese vermeintliche Zersetzung der Wärme bewirkt er jetzt noch in anderer Weise, durch Erhitzen von Substanzen, welche große Anziehung zum Phlogiston haben: des Braunsteins z. B. mit Vitriolsäure oder Phosphorsäure, des Salpeters, (wo das Salz der phlogistisirten Salpetersäure entsteht), des Silber-, Gold- oder Quecksilberkalkes u. a. — In dieser Art isolirte Scheele die besondere Luftart, welche er Feuerluft nannte: das Sauerstoffgas, dessen Entdeckung er selbstständig aber wahr-

scheinlich etwas später als Priestley machte, jedenfalls erst später veröffentlichte; in der Feuerluft hatte er nun den Bestandtheil der gemeinen Luft, welcher bei Verbrennungen und bei analogen Vorgängen, auch bei dem Athmen, verzehrt wird und welcher in dieser Luft mit einer andern, diese Vorgänge nicht unterhaltenden Luftart gemischt ist, die er als verdorbene Luft bezeichnete. In solcher Weise erklärte Scheele die Verbrennungsvorgänge und die analogen Erscheinungen, und die Wärmewirkungen bei denselben; die Erklärung der Feuererscheinung bei der Verbrennung vervollständigte er auch noch durch die Darlegung, wie die Wärme sei auch das Licht eine Verbindung von Feuerluft mit Phlogiston, aber eine an dem letzteren Bestandtheil reichere, und von dem verschiedenen Gehalte des Lichtes an Phlogiston hänge die Farbe des ersteren ab.

Es ist diese Untersuchung so charakteristisch für Scheele, für seine Art zu forschen und für seine Befangenheit in der Phlogistontheorie, daß über sie hier ausführlicher zu berichten war. Aber kürzer habe ich mich zu fassen, will ich daran erinnern, mit welcher Fülle neuer Entdeckungen er unsere Wissenschaft noch bereichert hat, wie sein Beobachtungstalent und der scharfe Unterscheidungssinn, welcher ihn auszeichnete, ihn viele Körper als eigenthümliche erkennen ließ, welche bis zu ihm noch nicht beachtet oder mit anderen zusammengeworfen worden waren.

Scheele unterschied 1774 die in dem geglühten Salpeter enthaltene Säure (die salpetrige) als phlogistisirte Salpetersäure von der gewöhnlichen Salpetersäure. In demselben Jahre lehrte er in seiner berühmten Untersuchung des Braunsteins das Verhalten dieses Körpers kennen, die bei Einwirkung der Salzsäure auf denselben resultirende, von ihm als dephlogistisirte Salzsäure bezeichnete Luftart (das Chlor) und die Eigenthümlichkeit einer Erdart (des Baryts), welche in einem dem Braunstein beigemengten Mineral enthalten war. Aus dem später als Molybdänglanz bezeichneten Mineral erhielt er 1778 durch Behandlung desselben mit Salpetersäure neben Schwefelsäure eine

eigenthümliche Säure (die Molybdänsäure); die Untersuchung des Tungsteins ließ ihn 1781 dieses Mineral als aus Kalk und einer eigenthümlichen Säure (der Wolframsäure) zusammengesetzt erkennen. Seine Versuche über Flußspath ließen ihn diesen 1771 als aus Kalk und einer flüchtigen Säure zusammengesetzt betrachten; irrte er damals (in Folge der Anwendung von Glasgefäßen zu der Zersetzung des Flußspaths mittelst Schwefelsäure) bezüglich der Natur dieser Säure, so trugen doch seine eigenen spätern Versuche (1781) wesentlich zu der Berichtigung dieses Irrthums bei. Seine Untersuchungen über die färbende Substanz im Berlinerblau brachten 1782 unter anderen Resultaten auch die erste Darstellung der Blausäure. Ganz besonders groß ist die Zahl organischer Säuren, welche er zuerst als eigenthümliche unterschied oder zu deren Kenntniß er in erheblichster Weise beitrug: die Weinsäure isolirte er 1769; die von ihm 1776 durch Behandlung des Zuckers mit Salpetersäure erhaltene, zuerst als eine eigenthümliche betrachtete Säure erkannte er 1784 als identisch mit der in dem Sauerkleesalz vorkommenden; die Citronensäure, deren Entdeckung ihm oft zugeschrieben wird, unterschied zwar nicht er zuerst von anderen Säuren, mit welchen sie vorher verwechselt worden war, aber 1784 stellte doch er zuerst sie krystallisirt dar; die Eigenthümlichkeit der Aepfelsäure erkannte er 1785, die Gallussäure lehrte er 1786 darstellen. Zu diesen verschiedenen Säuren, welche Scheele bei der Bearbeitung vegetabilischer Substanzen erhielt, kamen noch mehrere, welche ihm die Beschäftigung mit Substanzen ergab, die in animalischen Organismen entstehen: die Harnsäure, welche er 1776 in Harnsteinen entdeckte, die von ihm 1780 in sauer gewordener Milch gefundene Milchsäure, die Schleimsäure, welche er ebenfalls 1780 bei Behandlung des Milchzuckers mit Salpetersäure erhielt und von der sich gleichzeitig bildenden Oxalsäure unterschied. Und zu allen diesen Entdeckungen, welche die Ausgangspunkte so zahlreicher und wichtiger Untersuchungen in dem Bereiche der organischen Chemie geworden sind, kam noch die des jetzt als Glycerin benannten Körpers, dessen Ausscheidung aus Baumöl bei

der Bereitung des Bleipflasters Scheele 1779 zuerst wahrnahm und für welchen er dann (1784), zugleich mit der weiteren Erforschung der Eigenschaften, kennen lehrte, daß derselbe aus den verschiedenartigsten Fetten erhalten werden kann.

Solchem Scharfsinn, wie ihn Scheele bewährte in der erfolgreichen Untersuchung von Gegenständen, an welchen Andere sich umsonst versucht hatten, in der Entdeckung neuer, in der Erkenntniß eigenthümlicher, in der Unterscheidung ähnlicher Substanzen, entsprachen nicht die Vorstellungen, welche er bezüglich allgemeinerer und zwar der wichtigsten Fragen, die damals in der Chemie zu beantworten waren, für die richtigen hielt. Scheele war befangen in dem Glauben an die Phlogistontheorie, und innerhalb dieses Glaubens wiederum von dem Gedanken, welchen er bei der oben (S. 76 ff.) ausführlicher besprochenen Untersuchung erfaßt hatte: daß Wärme und Licht wahre chemische Verbindungen seien mit Phlogiston als dem einen ihrer Bestandtheile. Als die, früher von ihm vernachlässigte Berücksichtigung der Gewichtsverhältnisse bei den Verbrennungs- und Verkalkungsvorgängen unabweisbar an ihn herangetreten war, ging er zwar davon ab, Wärme und Licht geradezu als aus s. g. Feuerluft und Phlogiston zusammengesetzt zu betrachten, aber nur, um zu behaupten, die Feuerluft sei selbst zusammengesetzt und der eine ihrer Bestandtheile vereinige sich mit Plogiston zu Wärme, mit noch mehr von demselben zu Licht. Feuerluft, meinte er zuletzt (1785), enthalte neben sehr wenig Phlogiston ein allgemeines Grund- oder Salzwesen (principium salinum, wie er gleichsam im Gefühle des Bedürfnisses einiger Erläuterung hinzusetzt) und Wasser, welches letztere dem Gewichte nach weitaus das Meiste in der Feuerluft ausmache; dieses Salzwesen sei es, was sich mit Phlogiston zu Wärme und Licht vereinige; bei Verbrennungs- oder Verkalkungsvorgängen wie bei allen Erscheinungen, bei welchen Feuerluft auf phlogistonhaltige Körper einwirke, gehe diese Vereinigung — Freiwerden von Wärme oder auch von Licht — vor sich, aber zu Dem, was in jenen Körpern mit Phlogiston verbunden sei, trete nun das Wasser aus der verzehrten Feuerluft und verursache die bei solchen Vorgängen beobachtete

Gewichtszunahme; bei der Verbrennung der brennbaren Luft, welche er als aus demselben Salzwesen und viel Phlogiston (oder, was Dasselbe sei, als aus Wärme und Phlogiston) bestehend betrachtete, treten Wärme und Licht auf, während das Wasser aus der Feuerluft abgeschieden werde. Darauf, ob die beobachteten Gewichtsverhältnisse genau oder nur so ungefähr erklärt werden, legte Scheele offenbar wenig Werth.

Weniger durch selbstständige wichtige Entdeckungen als durch fleißige Benutzung und verständige Ausbildung von Solchem, wofür die Grundlagen bereits vorhanden waren oder die Ausgangspunkte von Anderen gegeben wurden, ist die Thätigkeit ausgezeichnet, welche T. Bergman (1735—1784) zu einem der bedeutendsten Repräsentanten der Chemie in der Zeit machte, deren Betrachtung uns jetzt beschäftigt. Wie er (von 1778 an) die qualitative Analyse auf nassem Wege durch zweckmäßige Auswahl der Reagentien und genauere Angabe der Reactionen auch durch erste Anwendung des Aufschließens von Silicaten behufs der Zerlegung der letzteren, wie er die Analyse auf trockenem Wege (1779) durch seine Anleitung zum Gebrauche des Löthrohrs und der für solche Versuche jetzt noch hauptsächlich benützten Reagentien gefördert hat, wird stets anerkannt bleiben; weniger erfolgreich waren seine Bemühungen, die quantitative Zusammensetzung vieler Verbindungen, namentlich von Salzen, genauer zu ermitteln. Der pneumatischen Chemie gehört seine Arbeit über die Luftsäure (1774) an (so nannte er die Kohlensäure, deren Vorkommen in der atmosphärischen Luft durch ihn erwiesen wurde). Die Verwandtschaftslehre stellte er (von 1775 an) in einer Weise ausgebildet hin, daß seine Auffassungen und Darlegungen im Wesentlichen auch in die neue Gestaltung der Chemie, wie sie durch Lavoisier bewirkt wurde, übergingen, und bis zu dem Anfang unseres Jahrhunderts unbestritten und auch noch später die vorzugsweise festgehaltenen waren. Aber über alle diese Arbeiten kann ich hier nicht eingehender berichten, seine übrigen Leistungen nicht vollständiger

aufzählen noch hervorheben, wie oft er aus Angaben Anderer zuerst richtige Schlußfolgerungen gezogen oder in wie vielen Fällen er irrige Behauptungen Anderer berichtigt hat. Wo ich, in dem folgenden Abschnitt, ein Bild davon zu geben habe, wie weit die Chemie sich bis zu dem Sturze der Phlogistontheorie entwickelt hatte, habe ich häufig auf Bergman's Arbeiten und Ansichten Bezug zu nehmen, als Desjenigen, welcher unter den letzten Anhängern dieser Theorie wegen der gleichmäßigen und gründlichen Kenntniß aller Theile der Chemie hier besonders in Betracht zu ziehen ist. Auch seine Speculationen über das Phlogiston und die mannichfaltigen Substanzen, welche es durch Vereinigung mit demselben Körper (namentlich der Salpetersäure) nach verschiedenen Verhältnissen hervorbringen möge, darf ich hier nicht besprechen; an Unrichtigkeit denen Scheele's gleichkommend erwiesen sie sich doch in keiner Weise so fruchtbringend, wie man immerhin es für die des letztgenannten Chemikers anerkennen muß. — Nur bezüglich Eines Punktes will ich dem hier Gesagten noch eine Angabe hinzufügen, zur Bezeichnung der Stellung, welche Bergman in der Chemie einnahm: wie er nämlich die Beachtung der Gewichtsverhältnisse mit der von ihm stets festgehaltenen Phlogistontheorie in Einklang zu bringen suchte. In ähnlicher Weise, wie Cavendish (S. 75) und Scheele (S. 81), namentlich aber den Ansichten des Letzteren sich anschließend, nahm auch Bergman an, daß das bei dem Austreten des Phlogistons aus einem es enthaltenden, der Verkalkung oder Verbrennung unterliegenden Körper durch Vereinigung des Phlogistons mit s. g. dephlogistisirter Luft sich Bildende mit dem außerdem noch in jenem Körper Enthaltenen in Verbindung gehen und so die Gewichtszunahme hervorbringen könne, welche an dem Verkalkungs- oder Verbrennungsrückstand beobachtet wird; und auch gebundene Wärme, welche in solchem Rückstand in größerer Menge enthalten sei, betrachtete er als die Gewichtsvermehrung verursachend. Auf eine präcisere Darlegung seiner Ansichten über diesen Gegenstand ging Bergman übrigens nicht gern ein, und directen Widerspruch gegen Lavoisier's

Verwerfung des Phlogistons vermied er; dabei hat er sich der neuen Richtung: Gewichtsverhältnisse zu bestimmen und zu berücksichtigen, aber als einer die bis dahin herrschenden Lehren nur vervollständigenden, doch auch insofern zugänglich gezeigt, als er versuchte, in den als phlogistonhaltig betrachteten Substanzen den relativen und selbst den absoluten Gehalt an Phlogiston zu bestimmen.

In dem Vorhergehenden hatte ich die Hervorragendsten unter den letzten Anhängern der Phlogistontheorie zu besprechen, über ihre bemerkenswerthesten Arbeiten und Ansichten zu berichten. Im Vergleiche zu der Besprechung der Repräsentanten der Chemie in früherer Zeit kann Eins hier vermißt werden: die Erörterung, welche Substanzen als Grundbestandtheile der Körper angenommen wurden. Aber neben der Anerkennung des Phlogistons trat da in der That fast die Frage zurück, welche Substanzen außer ihm als wahre Grundbestandtheile in den verschiedenen Körpern enthalten seien; und was in dieser Beziehung in der zuletzt betrachteten Zeit vermuthet und gelehrt worden ist, findet besser in dem folgenden Abschnitt seine Erwähnung.

Uebersicht des Zustandes der Chemie vor dem Sturze der Phlogistontheorie.

Wir haben jetzt das Vorschreiten der Chemie bis vor etwa hundert Jahren verfolgt. In rascherem Ueberblicke, seltener nur bei einzelnen Männern oder einzelnen besonders wichtigen Ansichten und Untersuchungen verweilend, haben wir die verschiedenen Richtungen betrachtet, in welchen unsere Wissenschaft bis zu dieser Zeit bearbeitet wurde, die hauptsächlichsten Vertreter dieser Richtungen und die Lehren, welche bezüglich der Zusammensetzung der Körper und namentlich bezüglich der von den Chemikern zu ermittelnden entfernteren Bestandtheile derselben aufgestellt worden waren.

Wie weit war die Chemie bis zu dieser Zeit vorgeschritten — bis zu der Zeit, wo Lavoisier so mächtig auf ihre weitere Entwickelung einwirkte und diese in eine, seitdem unablässig verfolgte Bahn lenkte? Hatte die Chemie sich wirklich damals bereits Ansprüche darauf gesichert, als eine Wissenschaft betrachtet zu werden, oder verdiente sie nach Dem, was sie anstrebte und leistete, damals diese Bezeichnung noch nicht? Ging, was die folgende Zeit als s. g. neuere Chemie brachte, aus dem früher bereits Erkannten und wissenschaftlich Zusammengefaßten in weiterer Ausbildung desselben hervor, oder datirt die Chemie als Wissenschaft wirklich erst seit Lavoisier? Sehr verschiedene Antworten sind auf diese Fragen gegeben worden: von Solchen, welche dem Uebergange der älteren Chemie in diese neuere näher standen, und von Solchen, welche erst aus größerer Entfernung auf denselben zurückblickten; von Solchen, welche mehr außerhalb dieses Wissenschaftsgebietes standen, und von Solchen, welche in

ihm ſelbſt eine hervorragende Stellung einnehmen. Lavoiſier ſelbſt*) und die zunächſt an ihn ſich anreihenden Chemi-

*) Ich entſinne mich aus Lavoiſier's Schriften keiner Stelle, welche eine ausdrückliche Antwort auf die Frage gäbe, ob die Chemie als Wiſſenſchaft erſt als durch ihn begründet anzuſehen ſei; dieſe Frage war, wie ich glaube, eine ſeiner Anſicht nach gar nicht aufzuwerfende. Lavoiſier fand eine wiſſenſchaftlich betriebene Chemie vor, und was ſeine Vorgänger erkannt und gelehrt hatten, vervollſtändigte und berichtigte er. Ich erinnere daran, wie er ſich in ſeinen, in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1778 veröffentlichten allgemeinen Bemerkungen über die Natur der Säuren ausdrückte (Oeuvres de Lavoisier, T. II, p. 248); nachdem er hier einleitend beſprochen hat, wie ſich die Erkenntniß der ſ. g. neutralen Salze: daß ſie aus einer Säure und einer Baſe beſtehen, herausgebildet hatte, geht er zu der Darlegung ſeiner eigenen Unterſuchungen mit den Worten über: D'après cet état où la science chimique nous est transmise, il nous reste à faire, sur les principes constituants des sels neutres, ce que les chimistes, nos prédécesseurs, ont fait sur les sels neutres eux-mêmes, à attaquer les acides et les bases, et à reculer encore d'un degré les bornes de l'analyse chimique en ce genre. Ganz ähnlich äußerte er ſich bezüglich des allmäligen Vorſchreitens in ſolcher Einſicht 1789 im Traité de chimie (T. I, p. 193 der Ausgabe von dieſem Jahr; Oeuvres, T. I, p. 136). Aber was die neuen Forſchungen an den früheren Vorſtellungen erweiterten und berichtigten, gab der Chemie allerdings eine ganz andere Geſtaltung; mit Recht konnte Lavoiſier 1787 in ſeiner Abhandlung über die Nothwendigkeit, die chemiſche Nomenclatur zu reformiren (ſie iſt auch in die als T. III des Traité gegebene Schrift über die chemiſche Nomenclatur aufgenommen; hier p. 2), ſagen, que les découvertes modernes eussent donné à la chimie une forme pour ainsi dire nouvelle. — Beiläufig bemerkt hat Lavoiſier gerade den Theil der Chemie für ſtreng wiſſenſchaftlicher Behandlung fähig gehalten, an welchen er ſelbſt am Wenigſten gerührt hat: der Plan des Buches, ſagt er im Discours préliminaire zum Traité de chimie (p. XIII s. der Ausgabe von 1789; Oeuvres, T. I, p. 5), ne m'a pas permis de comprendre dans cet ouvrage la partie de la chimie la plus susceptible, peut-être, de devenir un jour une science exacte: c'est celle qui traite des affinités chimiques ou attractions électives. Ich habe bald (S. 88, Anmerk.) an eine ähnliche Aeußerung Berthollet's darüber zu erinnern, welcher Theil der Chemie als der für die Anerkennung derſelben als Wiſſenſchaft vorzugsweiſe in Betracht zu ziehende angeſehen wurde.

Es iſt hier wohl der paſſende Ort, einige Angaben darüber zu machen, wie Lavoiſier zu verſchiedenen Zeiten die Phlogiſtontheorie beurtheilte; darauf, wie er ſelbſt früher an die Lehren derſelben glaubte und nur allmälig zur Verwerfung derſelben gelangte, habe ich übrigens bei der

ker*) haben die Arbeiten des Ersteren, durch welche vorher gehegte Vorstellungen widerlegt und andere begründet wurden, nicht als

---

Besprechung seiner Leistungen noch einmal zurückzukommen. Noch 1772 — in einem Aufsatz über das Elementarfeuer, welcher über die mit Brennspiegeln zweckmäßig anzustellenden Versuche handelt (Oeuvres, T. III, p. 261), meinte er nach der Erwähnung, daß Stahl's Lehre unter dessen Namen erst von 1723 an in Frankreich vorgetragen worden sei: On se persuadera difficilement cependant qu'une doctrine aussi célèbre en Allemagne, aussi digne de l'être, ait été tellement confinée pendant douze ans dans le lieu qui l'avait vue naître, qu'il n'en ait rien pénétré dans les pays voisins et surtout en France. In der Abhandlung über die Verbrennung im Allgemeinen, welche in den Memoiren der Pariser Akademie für 1777 veröffentlicht wurde, sagte er noch nach Aufzählung verschiedener, die Verkalkung der Metalle betreffender Vorgänge (Oeuvres, T. II, p. 227): Ces différents phénomènes de la calcination des métaux et de la combustion s'expliquent d'une manière très-heureuse dans l'hypothèse de Stahl; die Existenz von etwas als Phlogiston zu Benennendem in den Metallen sei jedoch nicht nachgewiesen, und Stahl's Lehre müsse bis in ihre Grundfeste wanken, wenn dieselben Thatsachen sich ohne Annahme des Phlogistons erklären lassen. Aber in einer in die Memoiren der Pariser Akademie für 1782 aufgenommenen, wenn gleich keinesfalls vor 1783 geschriebenen Abhandlung über die Auflösung der Metalle in den Säuren urtheilte Lavoisier (Oeuvres, T. II, p. 510) über das Phlogiston: L'existence de ce principe me paraît absolument hypothétique; cet être, introduit par Stahl dans la chimie, loin d'y avoir porté la lumière, me paraît en avoir fait une science obscure et inintelligible pour ceux qui n'en ont pas fait une étude très-particulière. Und in seinen in denselben Memoiren für 1783 stehenden, 1786 veröffentlichten Erwägungen über die Lehre vom Phlogiston sagte er (Oeuvres, T. II, p 623 s.): Il est temps que je m'explique d'une manière plus précise et plus formelle sur une opinion que je regarde comme une erreur funeste à la chimie, et qui me paraît en avoir retardé considérablement les progrès par la mauvaise manière de philosopher qu'elle y a introduite. — Das sind sehr verschiedene Urtheile eines und desselben Mannes; gewöhnlich werden nur die zuletzt ausgesprochenen beachtet, aber bei einer historischen Betrachtung ist auch an die früher abgegebenen zu erinnern.

*) Die Bedeutendsten unter den Chemikern, welche Lavoisier als erste Anhänger gewann: Berthollet, Guyton de Morveau, Fourcroy, waren selbst noch in der Schule der Phlogistontheorie gebildet, hatten vorher diese Theorie gegen Lavoisier's Angriffe aufrecht zu halten gesucht. Aber sie wußten um so besser zu würdigen, was die neue Lehre der

eine neue Wissenschaft constituirend betrachtet, sondern als für einzelne und zwar höchst wichtige Theile einer schon länger bestehenden die Ansichten berichtigend: für so wichtige Theile dieser Wissenschaft und unter allgemeiner Einführung einer bis dahin so wenig zur Geltung gebrachten Forschungsweise, daß das Ge-

---

älteren gegenüber an Fortschritten bot, und sie unterschätzten Dies um so weniger, als sie sich einen Antheil an dem Verdienste beimaßen, jene Lehre schließlich zur Geltung gebracht zu haben. Fourcroy kann bekanntlich nicht beschuldigt werden, nach seinem Uebertritt zum Lavoisier'schen System den Ansprüchen des letzteren Etwas vergeben zu haben, und es mag hier daran erinnert werden, wie er sich in dem, 1795 bis 1797 für die Encyclopédie méthodique geschriebenen Artikel Chimie geäußert hat. Er will hier die Geschichte der Revolution geben, welche sich in der Chemie vollzogen habe, und die Principien der, von ihm als die moderne bezeichneten Chemie darlegen. Wohl ist er, anknüpfend daran, daß bereits vorher für die Chemie Selbstständigkeit und Berechtigung zu eigenen Theorien beansprucht und vertheidigt worden sei, der Ansicht, daß gerade die Untersuchungen der zunächst vorausgegangenen Jahrzehnte ont terminé ce procès, et fait de la chimie une science réelle qui n'emprunte presque rien aux autres; aber ausdrücklich betont er die Stetigkeit in der Entwickelung der Chemie von schon früherer Zeit her. Die Revolution, welche in der Chemie stattgefunden habe, wird nach Fourcroy durch Black's Arbeit über die fixe Luft eingeleitet. Lavoisier, welcher die vorher bereits begonnene Bewegung in die rechte Bahn eingelenkt und die von ihm eingeschlagene Richtung mit ihren Consequenzen zur Anerkennung gebracht habe, wird von Fourcroy gerühmt comme le père de la doctrine dont nous traçons l'histoire, comme le créateur d'une méthode d'analyse chimique, il est pour cette science ce qu'ont été Kepler, Newton, Locke, Euler pour les mathématiques et la géometrie, il a trouvé une marche nouvelle, il a dirigé vraiment les pas de ses contemporains, il a changé d'une manière heureuse et l'art d'opérer et le mode de raisonner en chimie u. s. w.; aber vergeblich sucht man hier nach einem Ausspruche, daß die Chemie als Wissenschaft überhaupt erst seit Lavoisier existire, mit der Aufstellung der Lehre des Letzteren erst beginne. — Berthollet datirt die Chemie als Wissenschaft mit allgemeineren Principien von der Aufstellung einer Lehre, auf welche das Lavoisier'sche System am Allerwenigsten verändernd eingewirkt hatte: Ce n'est que depuis que l'on a reconnu l'affinité comme la cause de toutes les combinaisons, que la chimie a pu être regardée comme une science qui commençait à avoir des principes généraux (1803 in der Statique chimique, T. I, p. 6). Vgl. Lavoisier's oben (S. 86, Anmerk.) mitgetheilte Aeußerung.

sammtbild der Wissenschaft dadurch ein anderes wurde. Die Gestaltung, welche die Chemie durch Lavoisier erhielt, erschien jedoch Manchem als so auf den Arbeiten Anderer, welche ihrer ganzen Richtung nach der vorhergehenden Zeit angehören, fußend und mit ihnen verwachsen, daß Einzelnen dieser Männer — Black, Priestley, Watt*) z. B. — in sehr weitgehender Weise ein Antheil an der Neugestaltung der Chemie zugeschrieben worden ist**). Andererseits hat man aber auch oft die diesen Männern zuzugestehenden Ansprüche geringer angeschlagen und die Chemie, wie sie vor Lavoisier dastand, härter beurtheilt; nur dem Namen nach soll die Chemie vor Lavoisier existirt haben, welcher sie als Wissenschaft erst habe schaffen müssen, und nach dem Lande, in welchem er Dies gethan habe, sei die Chemie als eine französische Wissenschaft zu betrachten***).

*) Wegen des Antheils, welcher Demselben an der (später zu besprechenden) Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers zukomme.

**) So betrachtete Brougham (Lives of men of letters and science, who flourished in the time of George III., Vol. I, Paris 1845, Preface p. XI) Black's Entdeckungen als the foundation of modern chemistry, und (p. 269 s.) Priestley als the immediate, as Black was the more remote, author of modern chemical science. So hat man nach Cuvier (in seinem Eloge historique de Priestley; Mémoires de l'Institut des sciences, lettres et arts: Sciences math. et phys., T. VI, Paris 1806, Histoire p. 42) mit allem Rechte Priestley zu betrachten comme un des pères de la chimie moderne — —, mais c'est un père qui ne voulut jamais reconnoître sa fille. So wird (Correspondence of the late James Watt on his discovery of the theory of the composition of water, edited by J. P. Muirhead, London 1846, p. L) die Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers, als von Watt gemacht, bezeichnet als the commencement of a new era, the dawn of a new day, in physical inquiry, — the real foundation of the new system of chemistry.

***) So sagte Dumas (Leçons sur la philosophie chimique, Paris 1837, p. 137) bei der Besprechung von Lavoisiers Leistungen: Il fallait refaire une science qui n'existait encore que de nom; et cette science, c'était la chimie. So Buckle (History of civilisation in England, 2. ed, Vol. I, London 1858, p. 801): That we owe to France the existence of chemistry as a science, will be admitted by every one who uses the word science in the sense in which alone it ought to be understood, namely, as a body of generalizations so irrefragably true, that

Metalle künſtlich hervorzubringen, und ſie war auch nicht mehr nur nach ihren Beziehungen zu der Heilkunde, als Pharmacie oder als Grundlage mediciniſcher Syſteme, aufgefaßt. Die Chemie, welche gegen das Ende der Herrſchaft der Phlogiſtontheorie hin „die moderne“ genannt wurde, hatte namentlich mit der älteren: der Alchemie nur den Namen gemeinſam, und faſt ſchämte ſie ſich deſſen*). Was Boyle gegen das Ende des ſiebenzehnten Jahrhunderts ausgeſprochen hatte: er wolle ſich mit der Chemie nicht als ein Alchemiſt oder als ein Arzt beſchäftigen, ſondern als ein Naturforſcher durch Unterſuchungen, welche dem von der Naturforſchung vorgeſteckten Ziele zuſtreben, — es war in dem achtzehnten Jahrhundert allen namhafteren Chemikern zur Richtſchnur ihrer Thätigkeit geworden. Wie Stahl bereits die Aufgabe der Chemie definirt hatte: dieſe ſei die Kenntniß der Zerlegung der zuſammengeſetzten Körper in ihre Beſtandtheile und der Zuſammenfügung der erſteren aus den letzteren, ſo iſt für alle Chemiker in der uns jetzt beſchäftigenden Zeit die Chemie die Lehre von der Zuſammenſetzung der Körper: wie ſie zuſammengeſetzt ſind und wie ſie zuſammengeſetzt werden. Scharf unterſchieden war damals ſchon, was der reinen (ſ. g. philoſophiſchen) Chemie zukommt, von den Anwendungen der Reſul-

*) Ich muß hier, und in dem Folgenden noch öfters, Stellen aus Schriften jener Zeit anführen, ſoll Das, was ich ſage, ganz deutlich werden. Nachdem Macquer in ſeinem Dictionaire de chimie (2. éd., Paris 1778, T. I, p. 245) erklärt hat, was Chemie ſei: La chimie est une science dont l'objet est de reconnoitre la nature et les propriétés de tous les corps, par leurs analyses et leurs combinaisons, äußert er ſich weiter: Mais on ne sauroit trop répéter que cette définition ne convient qu'à la chimie moderne, et nullement à l'ancienne, qui, totalement étrangère à la vraie physique, n'avoit presque pour objet que la pierre philosophale, c'est-à-dire, un amas monstrueux de procédés occultes et absolument dénués de liaisons et de principes. La chimie qui est l'objet de cet ouvrage, n'a heureusement rien de commun que le nom avec cette ancienne chimie; et cette seule conformité est même encore un mal pour elle, par la raison que ç'en est pour une fille pleine d'esprit et de raison, mais fort peu connue, de porter le nom d'une mère fameuse par ses inepties et ses extravagances.

tate derselben für andere Wissenschaften oder Künste. Was die erstere leisten, was sie erforschen soll: es wurde damals in derselben Weise aufgefaßt, wie noch jetzt. Wohl können einzelne Angaben über den Begriff der Chemie aus der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts uns fremdartig klingen*): namentlich dann, wenn die Sprache, in welcher sie gemacht sind, seitdem stärkeren Wandelungen unterlag; aber dem Sinne nach, und selbst den Worten nach wo die gebrauchte Sprache sich weniger verändert hat**), könnten jene Aussprüche noch in unserem Jahrhundert gethan sein. — Und recht sichere Resultate glaubte man damals, um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts, in der Chemie bereits erreicht zu haben: Resultate, welche man den in der Mathematik erhaltenen zu vergleichen keinen Anstand nahm***). Aller-

---

*) Eines der verbreitetsten Lehrbücher um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts war Juncker's Conspectus chemiae theoretico-practicae; in der deutschen Ausgabe (I. Theil, Halle 1749, S. 1) wird folgende Erklärung gegeben: „Die philosophische Chemie ist eine Kunst, welche lehret die zu unserem Erdboden gehörigen Cörper nach der unterschiedlichen Art, wie ihre Theile zusammenhängen, durch geschickte Werckzeuge so wol in Theile von einerley Art zu zertheilen, als auch in ihre unterschiedene Bestandtheile zu zerlegen, oder dieselbe zusammen zu häufen, zusammen zu setzen und die natürlichen Mischungen und Auflösung nachzuahmen, damit dadurch die verschiedene Materie oder Bestandtheile der Cörper wie auch ihre Eigenschaften und Wirckungen nach den nächsten Ursachen mögen erkannt werden".

**) So die in Macquer's Elémens de chymie théorique (nouv. éd., Paris 1753, p. 1) gegebene Erklärung: Séparer les différentes substances qui entrent dans la composition d'un corps, les examiner chacune en particulier, reconnoître leurs propriétés et leurs analogies, les décomposer encore elles-mêmes, si cela est possible, les comparer et les combiner avec d'autres substances, les réunir et les rejoindre de nouveau ensemble pour faire reparoître le premier mixte avec toutes ses propriétés; ou par des mélanges différemment combinés produire de nouveaux corps composés, dont la nature même ne nous a pas donné le modèle; c'est-là l'objet et le but principal de la chymie. Vgl. auch Macquer's kürzere Erklärung, was Chemie sei, oben S. 92 Anmerk.

***) Wie z. B. Macquer in der Vorrede zu den in der vorhergehenden Anmerkung citirten Elémens: Man könne gewissermaßen jetzt

dings wurde die Chemie damals noch von Einigen nur als eine auf empirischem Wissen beruhende Kunst betrachtet, und was sie leistete wurde namentlich der Physik gegenüber nicht so gewürdigt, wie es die Vertreter der Chemie verlangen zu können glaubten.*) Aber von Männern, deren umfassendes Wissen ihrem Urtheil ein sehr großes Gewicht gab, wurde doch die Chemie in einer Weise anerkannt, welche selbst dem Anspruchvollsten genügen mußte, und ihr unter den Naturwissenschaften eine wahrhaft ausgezeichnete Stelle angewiesen**).

(1753) die Chemie der Geometrie vergleichen; beide Wissenschaften umfassen ein weites, täglich noch beträchtlich zunehmendes Gebiet; beide geben die Begründung nützlicher und selbst der menschlichen Gesellschaft nothwendig gewordener Künste ab; beide haben leurs axiomes et leurs principes certains, les uns démontrés par l'évidence, et les autres appuyés sur l'experience. Par conséquent l'une peut aussi-bien que l'autre être réduite à certaines vérités fondamentales qui sont la source de toutes les autres. Ce sont ces vérités fondamentales, qui réunies ensemble, et présentées avec ordre et précision, forment ce qu'on appelle Elémens d'une science.

*) Charakteristisch ist, wie Venel in dem Artikel Chymie der, von 1751 an durch Diderot und d'Alembert herausgegebenen Encyclopédie klagt, daß die Chemie selten richtig aufgefaßt werde, wenig Unterrichtete in ihr nur eine Experimentirkunst sehen, die Physiker über Chemie ohne Sachkenntniß urtheilen; die Chemie werde ungerecht beurtheilt, namentlich so fern man sie der Physik nachsetze.

**) In der Explication du système des connaissances humaines, welche in der vorerwähnten Encyclopädie hinter dem Discours préliminaire des éditeurs steht, wird die Chemie in folgender Weise charakterisirt: La chymie est imitatrice et rivale de la nature; son objet est presque aussi étendu, que celui de la nature même; cette partie de la physique est entre les autres ce que la poësie est entre les autres genres de littérature; ou elle décompose les êtres, ou elle les revivifie, ou elle les transforme. In den späteren Ausgaben der Encyclopädie ist aus dieser Charakteristik der Chemie die Vergleichung derselben mit der Poesie allerdings weggefallen. — Andere urtheilten übrigens, selbst beträchtlich später, weniger günstig über die Chemie; so Buffon 1774 in seiner Introduction à l'histoire des minéraux, in welcher er den Chemikern neben der Annahme hypothetischer Substanzen u. A. namentlich ihre dunkele Sprachweise zum Vorwurfe macht und an die Bemerkung, einige neuere Chemiker sprechen zuerst Französisch, die Hoffnung knüpft: Cette science va donc naître puisqu'on commence à la parler.

Betrachten wir, welche Kenntnisse jene Ansprüche, dieses Urtheil rechtfertigten.

Wir beginnen mit den Metallen, aus deren Bearbeitung wohl die ersten Anfänge der Chemie hervorgegangen waren. Was Geber zur Charakteristik der Metalle gesagt hatte: daß sie mischbare, schmelzbare, unter dem Hammer dehnbare Körper seien, wurde um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts noch als gültig angesehen, und als eigentliche Metalle wurden immer noch die sechs schon lange bekannten: Gold und Silber als vollkommene, Kupfer, Eisen, Zinn und Blei als unvollkommene betrachtet. Das Quecksilber galt um jene Zeit, um seiner vermeintlichen dauernden Flüssigkeit willen, den Meisten nur als ein den vorhergehenden nahestehender Körper, wenn es auch öfters, schon von dem Ende des fünfzehnten Jahrhunderts an, als ein Metall bezeichnet oder ausdrücklich als den Metallen zugehörig erklärt worden war; die von Macquer um 1750 ausgesprochene Ansicht, das Quecksilber sei ein wahres aber bei gewöhnlicher Temperatur bereits geschmolzenes Metall, fand indessen ihre Bestätigung durch die von 1760 an bekannt gewordenen Beobachtungen über das Erstarren dieses Körpers bei sehr starker Erkaltung. — Von den eigentlichen oder ganzen Metallen waren seit Basilius Valentinus' und Paracelsus' Zeiten den Metallen ähnliche aber der Dehnbarkeit ermangelnde Körper als Halbmetalle unterschieden worden: eine Classe von Körpern, in welche man außer wirklich metallischen Substanzen früher manchmal auch einzelne metallhaltige gestellt hat; metallisches Antimon und Arsen, Wismuth und Zink waren schon länger anerkannte Glieder dieser Classe. Aber was bereits Paracelsus und Libavius vorausgesagt hatten: daß die Zahl der ganzen und der halben Metalle nicht eine begrenzte sei sondern durch spätere Untersuchungen Vergrößerung finden werde, ging jetzt schon in Erfüllung. Von 1750 an war durch Watson's, Scheffer's, Lewis', Marggraf's u. A. Arbeiten das Platin als ein eigenthümliches Metall bekannt, als den Halbmetallen sich anreihend durch die Untersuchungen Brandt's

von 1735 an das Kobalt-, durch die Cronstedt's von 1751 an das Nickelmetall; nach Scheele's Versuchen über den Braunstein sprach Bergman sofort, 1774, die Vermuthung aus, daß diese Substanz der Kalk eines eigenthümlichen Metalles sei, und die Reduction des letzteren gelang in demselben Jahre Gahn. Und weiter ging noch, ganz in Verfolgung der schon vor Lavoisier eingeschlagenen Richtung der Chemie und unabhängig von dem Einfluß des Letzteren, die Erkenntniß solcher Substanzen, welche eigenthümliche Metalle geben, und die Darstellung der letzteren, so die des Molybdäns und des Wolframs bald nach 1780, anderer noch später aufgefundener nicht zu gedenken.

Eine große Anzahl von Körpern kannte man als in nächster Beziehung zu diesen Metallen stehend: als vermeintliche Bestandtheile oder als Verbindungen derselben. Man kannte die s. g. Metallkalke, und daß die Metalle in sie übergeführt werden durch Einwirkung von Feuer auf die ersteren oder durch Erhitzen der Metalle mit Salpeter oder bei Behandlung derselben mit Säuren. Zahlreiche Verbindungen der Metalle mit Schwefel waren bekannt: natürlich vorkommende und künstlich dargestellte; und auch einzelne Verbindungen der Metalle mit Phosphor waren bereits dargestellt. Sehr viele Salze der Metalle, aus der Einwirkung der Säuren auf die letzteren oder die Kalke derselben resultirend, waren bekannt, und auch solche hierhergehörige Verbindungen, welche in Folge wechselseitiger Zersetzungen oder selbst bei etwas complicirteren Vorgängen gebildet werden (flüchtige Metallverbindungen z. B., welche bei dem Erhitzen von Metallkalken mit Kochsalz und Vitriolsäure entstehen).

Diesen Salzen stellten sich noch die an die Seite, welche die damals bekannten Alkalien und Erden mit den verschiedenen Säuren bilden können. — Schon länger war das flüchtige Alkali von dem fixen unterschieden; aber dem früher allein oder doch vorzugsweise beachteten feuerbeständigen Alkali, dem s. g. vegetabilischen, war in dem achtzehnten Jahrhundert — mit Bestimmtheit von dem Bekanntwerden der Versuche Duhamel's

1735 an — das aus dem Kochsalz zu erhaltende s. g. mineralische als zweites zugetreten. — Mehrere Erden waren bereits als eigenthümliche erkannt, und über die Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens, welches einigen unter ihnen einerseits und den eigentlichen Alkalien andererseits zukommt, herrschte kein Zweifel mehr. Alkalische Erden waren Kalk und Magnesia schon für Fr. Hoffmann, welcher zuerst, von 1722 an, die letztere von dem ersteren unterschied; derselbe Forscher sprach damals aus, daß die in dem Alaun mit Vitriolsäure verbundene Erde eine eigenthümliche sei. Die Existenz verschiedener, mit Säuren verbindbarer Erden wurde bald bestätigt, und die Erkenntniß des Vorkommens derselben in mannichfaltigen Substanzen hinderte nicht an der Gewinnung der Einsicht, daß die Entdeckung noch anderer solcher Erden in Aussicht stehe. Als Marggraf 1754 und 1759 neben der Bestätigung der Eigenthümlichkeit der Alaunerde und der Magnesia das Vorkommen derselben in verschiedenen Mineralien erwiesen, als er 1759 auch die Eigenthümlichkeit des aus dem Kochsalz zu erhaltenden Alkali's bestätigt hatte, glaubte er geradezu aussprechen zu können: mehrere unter sich verschiedene s. g. alkalische oder absorbirende Erden werden wohl noch bekannt werden und auch mehrere fixe Alkalien mögen existiren. In reichem Maße ist diese Voraussagung später in Erfüllung gegangen; in die Zeit, deren Betrachtung uns hier beschäftigt, fällt mindestens noch die Entdeckung der Baryterde (durch Scheele 1774). — Die Eintheilung der Erden in vier Arten: kalkige, gypsige, thonige und verglasbare, welche Pott mit Vorbehalt, daß diese ihm als einfachste erscheinenden Erdarten wohl auch zerlegt werden könnten, um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts aufrecht zu erhalten suchte, erwies sich bald einerseits als unrichtig, sofern der Gyps auf Grund der Versuche Marggraf's (schon 1750) und Anderer als aus Kalkerde, Vitriolsäure und Wasser, und etwas später auch der Thon als im Wesentlichen aus Alaunerde und Kieselerde zusammengesetzt betrachtet wurde, andererseits als unzureichend in Folge der Anerkennung noch anderer Erden als eigenthümlicher. Aller-

dings wurde damals noch die verglasbare Erde oder Kieſelerde mit den anderen Erden in Eine Claſſe zuſammengeſtellt, wenn gleich unter Hervorhebung, wie verſchieden ſich die erſtere Erde zu Säuren verhalte; ganz unbeachtet blieb, wie übrigens auch noch lange nachher, die ſchon von Tachenius 1666 ausgeſprochene Anſicht, daß die Kieſelerde ſelbſt ſaurer Natur ſei.

Die Zahl der damals bekannten verſchiedenen Säuren war bereits eine ſehr beträchtliche. Aus früheren Jahrhunderten war den Chemikern die Kenntniß der Salpeterſäure, der Salzſäure, des Königswaſſers (welches, wie auch ſpäter noch, als eine beſondere Säure betrachtet wurde) und der Schwefelſäure zugekommen. Das achtzehnte Jahrhundert fügte der Kenntniß dieſer Säuren bald noch die mehrerer anderer hinzu: die Phosphorſäure wurde, namentlich durch Marggraf 1743, als eine eigenthümliche nachgewieſen; das von Homberg 1702 aus dem Borax erhaltene ſ. g. Sedativſalz wurde richtiger als eine Säure erkannt und von Bergman 1775 als Boraxſäure bezeichnet. In das Ende der Herrſchaft der Phlogiſtontheorie fällt noch die Entdeckung der Flußſäure (vergl. S. 80). Von der Vitriolſäure hatte ſchon Stahl (1702) die phlogiſtiſirte Vitriolſäure (ſchweflige Säure) als eine beſondere Säure unterſchieden; Scheele unterſchied 1774, wie ſpäter auch Andere, von der Salpeterſäure die phlogiſtiſirte Salpeterſäure (ſalpetrige Säure). Für die ſ. g. fixe Luft oder Luftſäure (Kohlenſäure) war durch Black's (1757), Cavendiſh's (1766) und Bergman's (1774) Unterſuchungen feſtgeſtellt worden, daß ſie den Säuren zuzurechnen iſt. Den weißen Arſenik, deſſen ſaure Natur noch nicht deutlich erkannt war, lehrten Verſuche Macquer's von 1746 an, beſtimmter noch Verſuche Scheele's 1775, zu einer unzweifelhaften Säure, der Arſenikſäure, umwandeln; als Glieder der Claſſe von Säuren, die dann als Metallſäuren unterſchieden wurden, entdeckte Scheele 1778 die Molybdänſäure, 1781 die in dem Tungſtein enthaltene (Wolfram-) Säure. — Der am Längſten bekannten Säure, der Eſſigſäure, war bereits eine beträchtliche Anzahl anderer ſ. g. vegetabiliſcher Säuren zugetreten:

so, wie bereits bei der Berichterstattung über Scheele's Leistungen (S. 80) anzugeben war, die Weinsäure, die Oxalsäure, die Citronensäure, die Aepfelsäure, die Gallussäure; die schon früher dargestellten s. g. Benzoeblumen waren zu Bergman's Zeit als eine eigenthümliche Benzoesäure erkannt und das s. g. Bernsteinsalz (die Bernsteinsäure) war schon seit Lemery (1675) als eine den Pflanzensäuren nahe kommende Säure betrachtet, von Bergman geradezu denselben zugerechnet worden. Der Entdeckung der Milchsäure, der Schleimsäure, der Harnsäure ist auch bereits bei der Besprechung Scheele's erwähnt worden. Für die Erkenntniß mehrerer anderer Säuren waren Vorarbeiten gemacht, ohne daß diese bis dahin zu der bestimmten und richtigen Unterscheidung der betreffenden Säuren geführt hätten. Wir verweilen hierbei nicht; auch nicht dabei, daß damals bereits manchmal eine Art Säure als eigenthümlich angesehen und mit einem besonderen Namen bezeichnet wurde, für welche spätere Arbeiten die Identität mit einer anderen nachwiesen.

Die vorstehenden Seiten lassen ersehen, daß eine große Zahl eigenthümlicher chemischer Substanzen bis zu dem Sturze der Phlogistontheorie von den Anhängern der letzteren oder bereits von ihren Vorgängern erkannt war. Aber diese Zahl würde eine beträchtlich vergrößerte werden, wollte ich in vollständigerer Weise die damals schon als eigenthümliche unterschiedenen Substanzen aufzählen. Viele und selbst wichtigste Körper waren außer den hier genannten schon vor jener Zeit entdeckt worden; mehrere selbst aus der Reihe derjenigen Substanzen, welche die Resultate späterer Forschungen als unzerlegbare betrachten ließen und die uns noch als solche gelten. Der Phosphor war, vorzugsweise durch Kunckel's Bemühungen um die Darstellung desselben, seit 1674 bekannt, und hundert Jahre später hatte Scheele die Veränderung der Salzsäure bei Einwirkung derselben auf Braunstein und den Körper, welchen wir jetzt als Chlor bezeichnen, kennen gelehrt. Was jetzt als Wasserstoff benannt wird, war durch die Untersuchungen von Cavendish schon 1766 (vergl. S. 68 f.) als eine eigenthümliche Luftart unterschie-

den; was wir jetzt als Stickstoff und als Sauerstoff benennen, ließen die Untersuchungen von Rutherford, Priestley und Scheele 1772 und in den nächstfolgenden Jahren als besondere Luftarten erkennen (vgl. weiter unten bei der Besprechung der die atmosphärische Luft betreffenden Resultate). An eine Vervollständigung der Angaben, welche bezüglich der Bekanntschaft mit zusammengesetzten Substanzen in dem Vorhergehenden gemacht sind, darf ich hier nicht denken, nur an Einiges noch erinnern, was Verbindungen angeht, die später als der organischen Chemie zugehörig classificirt wurden (für die Eintheilung der Verbindungen in mineralische oder unorganische und in organische finden sich, von früheren Vorbereitungen für diese Unterscheidung abgesehen, die Grundlagen bereits bei Macquer und bei Bergman). Der Weingeist war schon lange (aber noch nicht der ganz wasserfreie) bekannt, und auch die bei der Einwirkung verschiedener Säuren auf denselben entstehenden Producte, in welche Etwas aus der angewendeten Säure eingeht; auch der gewöhnliche Aether, in welchem übrigens, wegen vermeintlicher Analogie mit den anderen Aetherarten, ein Gehalt an etwas aus der zu seiner Bereitung angewendeten Vitriolsäure Stammendem angenommen wurde, wenn gleich Einzelne, namentlich Macquer, sich dagegen erklärten und Dieser es geradezu aussprach, der Aether sei Weingeist, welcher durch Entziehung von Wasser in seiner Mischung abgeändert sei. Flüchtige Oele waren mehrere bekannt. Als den eigenthümlichen Bestandtheil des Berlinerblau's und der von dem letzteren sich ableitenden Verbindungen isolirte Scheele 1782 die Blausäure. — Doch jedes Weitergehen in dem Versuche, eine vollständigere Aufzählung der eigenthümlichen Substanzen zu geben, welche bereits in der jetzt von uns zu betrachtenden Zeit entdeckt waren, würde über die hier einzuhaltenden Grenzen hinausführen und ist für Das, was diese Zusammenstellung bezweckt, nicht einmal nöthig. Ist aber auch eine erschöpfendere Berichterstattung hierüber wie über die damals ausgeführten wichtigeren Arbeiten überhaupt nicht zulässig: Einiges ist doch noch einer eingehenderen Erörterung zu unterziehen,

und Dies betrifft zunächst die Ansichten, welche man zu jener Zeit bezüglich der Zusammensetzung der verschiedenen Körper hatte.

Ziemlich vorgeschritten waren bereits die Kenntnisse, welche man über die Beziehungen einfacherer Substanzen zu zusammengesetzteren erworben hatte. — Anerkannt war, daß gewisse Substanzen, unter Fortdauer derselben, in anderen zusammengesetzteren Substanzen als Bestandtheile derselben enthalten sind, und zwar nicht etwa nur hypothetische Grundstoffe sondern wirklich darstellbare Substanzen. Für eine größere Zahl solcher Körper, die wir als Schwefelmetalle bezeichnen, war z. B. schon damals außer Zweifel, daß sie gewöhnlichen Schwefel und welches Metall sie in sich enthalten; der Zinnober ist wohl der Körper, für welchen man am Frühesten richtige Erkenntniß findet (bis zu Geber läßt sie sich zurückverfolgen), daß er eine chemische Verbindung für sich darstellbarer Substanzen, und welcher, ist, und dieser Erkenntniß hatte sich später richtige Einsicht in die Zusammensetzung mehrerer anderer Schwefelmetalle angereiht. — Allerdings hielt man noch an dem von früher überkommenen Sprachgebrauche fest, jede auf den Geschmacksinn wirkende und in Wasser lösliche Substanz als Salz zu benennen. Aber als einfachere Salze hatte man bereits s. g. saure Salze einerseits, s. g. alkalische andererseits unterschieden, auch die ersteren geradezu schon als Säuren, die letzteren als Alkalien bezeichnet; als zusammengesetzte, neutrale oder Mittelsalze benannte man, namentlich nach G. F. Rouelle's Vorgang (1744), alle die aus der Vereinigung von Säuren mit Alkalien aber auch mit Erden und mit Metallkalken resultirenden, selbst schon unter Hinzurechnung solcher schwer- oder unlöslicher Körper zu dieser Classe von Salzen, welche aus einer Säure und etwas die Eigenschaften derselben Abstumpfendem (was damals bereits als die Basis des Salzes bezeichnet wurde) bestehen. — Für das aus Pflanzen und pflanzlichen Produkten durch Verbrennen darzustellende Alkali war die lange herrschende irrige Lehre, daß es

erſt bei dieſem Vorgange aus anderen Subſtanzen ſich zuſammenſetze, durch Marggraf 1764 berichtigt worden; die (ſpäter von Lavoiſier wieder bezweifelte) Präexiſtenz des Alkali's in den Pflanzen, im Weinſtein u. a. war von den meiſten Chemikern anerkannt. — Black's Arbeiten (vgl. S. 57 ff.) hatten kennen gelehrt, was für die Alkalien und die Erden den ſ. g. milden Zuſtand von dem ätzenden unterſcheidet: daß die ätzenden Alkalien und Erden die einfacheren Subſtanzen ſind, die ſ. g. milden aber Verbindungen der erſteren mit fixer Luft. — Hatten ſchon frühere Chemiker, z. B. Lemery (1700), die Vermuthung ausgeſprochen, in der bei der Löſung eines Metalles in Säuren ſich entwickelnden brennbaren Luft ſei der brennbare Beſtandtheil aus dem Metall enthalten, ſo führten Cavendiſh's Unterſuchungen (1766; vgl. S. 68 f.) noch beſtimmter zu der Anſicht, daß die Metalle überhaupt ſich nur unter Ausgabe ihres Phlogiſtons, d. h. verkalkt, mit Säuren vereinigen. Die früher, noch um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts herrſchende Lehre, daß die Metallſalze Säuren als den einen, ein Metall als den anderen Beſtandtheil in ſich enthalten, war berichtigt, wenn ſie auch an Stahl einen Vertheidiger gefunden hatte, ſofern deſſen Meinung war, daß für die Vereinigung einer metalliſchen Subſtanz mit einer Säure ein Phlogiſtongehalt der erſteren unerläßliche Bedingung ſei; Bergman konnte die wichtige Erkenntniß, daß ein Metall nicht als ſolches ſondern nur verkalkt in Verbindung mit Säuren eingeht, daß es bei der Löſung in Säuren verkalkt wird, als eine ſicher erwieſene betrachten.

Welche für ſich darſtellbare Subſtanzen Beſtandtheile eines Körpers ſeien, wurde bereits in ganz ähnlicher Weiſe unterſucht, wie ſie auch nachher ſtets in Anwendung geblieben iſt. Die auffallenderen äußeren Eigenſchaften eines etwa aus einer Verbindung abgeſchiedenen Beſtandtheiles gaben nicht allein die Anhaltspunkte für die Beurtheilung deſſelben ab, ſondern auf die Natur der Beſtandtheile eines Körpers ſchloß man bereits allgemein aus dem chemiſchen Verhalten; man prüfte die Löslich-

keit in gewissen Flüssigkeiten, man untersuchte, ob eine Lösung bei der Mischung mit gewissen Reagentien, oder bei der Einwirkung bestimmter fester oder luftförmiger Substanzen besondere Färbungen giebt oder charakteristische Niederschläge sich bilden läßt, und man schloß aus dem Auftreten oder Ausbleiben solcher Erscheinungen darauf, welche Metalle, welche Säuren, welche Basen u. s. w. in dem zu untersuchenden Körper enthalten seien oder nicht. Nach Boyle's, Fr. Hoffmann's Marggraf's u. A. Vorarbeiten hatte Bergman die qualitative Analyse in einer Weise ausgebildet, welche die Behandlung derselben in der damaligen Zeit in der That als der in späterer eingehaltenen ganz vergleichbar erscheinen läßt, wie viel selbstverständlich diese spätere Zeit auch den Hülfsmitteln zur Analyse und den Kenntnissen bezüglich der letzteren hinzugefügt hat. Mit passenden Lösungsmitteln, mit dem Aufschließen solcher Mineralien, welche der Einwirkung der Säuren widerstehen, mit zweckmäßigen Reagentien, mit dem Verhalten und den charakteristischen Reactionen einer großen Anzahl wichtigster Substanzen war man damals in einer nicht zu unterschätzenden Weise bekannt, und dadurch befähigt, solche Substanzen als eigenthümliche nachzuweisen, welche früher von ähnlichen nicht unterschieden oder überhaupt weniger beachtet worden waren; ich brauche hier nicht noch einmal daran zu erinnern, was schon aus dem Vorhergehenden erhellt: wie reich an Entdeckungen eigenthümlicher Substanzen die Zeit war, welche dem Sturze der Phlogistontheorie vorausging. Und Dem, was man von der qualitativen Analyse auf nassem Wege damals wußte und in Anwendung brachte, war auch bereits, wiederum ganz besonders durch Bergman (1773 bis 1779), eine weit vorgeschrittene Kenntniß von der Anwendung des Löthrohrs, namentlich für die Bestimmung von Mineralien und der Bestandtheile derselben, hinzugefügt. Die qualitative Analyse gehört zu Dem in der Chemie, was die durch Lavoisier eingeleitete neue Zeit von der vorausgegangenen, seinem ganzen Inhalte nach, doch mit Ausnahme der Deutung der Elementarzusammensetzung der zu erkennenden

und zu unterſcheidenden Subſtanzen, ohne erhebliche Umgeſtaltung und Bereicherung übernommen hat.

Aber auch was die weiter zurückgebliebene quantitative Analyſe angeht, hat dieſe neue Zeit von der ihr vorausgegangenen an Methoden und Reſultaten mehr überliefert erhalten, als man nach der früher vorherrſchenden Richtung, vorzugsweiſe das Qualitative der Erſcheinungen zu beachten und als das zu Erklärende anzuſehen, erwarten möchte. Wie wichtig auch viele, jetzt zum erſten Male ausgeführte quantitative Beſtimmungen waren: der größere Theil Deſſen, was die ſ. g. antiphlogiſtiſche Chemie zunächſt über die quantitative Zuſammenſetzung der verſchiedenen Körper anzugeben wußte, beruhte noch ganz auf den durch die letzten Anhänger der Phlogiſtontheorie gemachten Ermittelungen oder war aus der Sprachweiſe der von dieſen Chemikern noch beibehaltenen Vorſtellungen in die der durch Lavoiſier zur Anerkennung gebrachten Anſichten überſetzt. Ich darf hier nicht verſuchen, in Einzelnheiten eingehend Dieſes nachzuweiſen; aber eben ſo wenig darf ich verſäumen, daran zu erinnern, daß eines der wichtigſten Principien der quantitativen Analyſe in jener früheren Zeit bereits erkannt war und von ihr an die ſpätere mitgetheilt worden iſt: daß nämlich (was wiederum Bergman geltend gemacht und angewendet hat) eine Subſtanz behufs der Beſtimmung ihres Gewichtes nicht im reinen Zuſtand iſolirt zu werden braucht, ſondern zweckmäßig in Form einer geeigneten Verbindung von bekannter Zuſammenſetzung abgeſchieden und gewogen werden kann.

Auch für die Gasanalyſe waren bereits, unabhängig von Lavoiſier, die Grundlagen gewonnen: in der Unterſcheidung verſchiedener Gaſe nach ihren Eigenſchaften und ihrem Verhalten zu anderen Körpern, in der Beſtimmung des Volumverhältniſſes mehrerer Gaſe in Miſchungen derſelben durch die Anwendung von Abſorptionsmitteln für einzelne Beſtandtheile ſolcher Miſchungen und durch die Benutzung anderer Hülfsmittel, wie ſie (z. B. das Salpetergas) namentlich für die Eudiometrie (die Ermittelung des Sauerſtoffgehaltes in Luft) verſucht waren.

Was die Verwandtschaftslehre betrifft, hatte auch die jetzt unserer Betrachtung unterliegende Zeit alles Das an Kenntniß erworben, über was die mit Lavoisier beginnende neue Aera zunächst disponirte. Wohl hatten sich noch bei Einigen Erinnerungen an frühere Irrlehren erhalten, namentlich an die, daß die Verbindbarkeit zweier Körper auf einen gemeinsamen Gehalt derselben an dem nämlichen Bestandtheile hinweise, oder mit anderen Worten, daß die Verbindbarkeit der Körper auf einer Affinität oder Verwandtschaft derselben im eigentlichen Sinne des Wortes beruhe. Aber der Begriff der chemischen Anziehung stand für die Meisten richtiger erfaßt bereits da. Ich verfolge nicht in der Betrachtung der Aussprüche einzelner Chemiker, wie die Vorstellungen darüber sich allmälig ausgebildet haben, auf was die Bildung gleichartiger Körper aus ungleichartigen Substanzen, das Verdrängen eines Bestandtheils einer Verbindung durch eine mit dem anderen Bestandtheile sich vereinigende Substanz beruhe: wie Einige schon im siebenzehnten Jahrhundert sich dahin geäußert haben, daß zwischen den der Vereinigung fähigen Substanzen eine Art von Zuneigung, und zwar in ungleich hohem Grade zwischen verschiedenen Substanzen, vorhanden und die Ursache dieser Fähigkeit sei; wie Andere eine solche Ansicht, als leblosen Substanzen eine Befähigung zu bewußter und auswählender Einwirkung auf andere beilegend, verworfen und die Bildung der Verbindungen und die Zersetzung derselben durch s. g. Wahlverwandtschaft als wesentlich darauf beruhend betrachtet haben, daß zwischen den kleinsten Theilchen verschiedener Substanzen, auf Grund der Form dieser kleinsten Theilchen, eine enge, und zwischen je anderen Substanzen in ungleichem Grad enge, Aneinanderlagerung statthaben und entsprechende Anhaftung eintreten könne; wie wiederum Andere, von jeder Angabe der Ursache der Bildung und Zersetzung von Verbindungen absehend sich darauf beschränkten, dem thatsächlich Festgestellten Ausdruck zu geben. Was in letzterer Beziehung allmälig erkannt wurde: die Ersetzung je einer unter verschiedenen Substanzen in der Verbindung mit einem gewissen Stoffe durch eine andere;

was die Anordnung solcher Substanzen in Beziehung auf ihre Vereinigung mit einem gewissen Stoff in Reihen vorbereitete, wie solche namentlich durch St. F. Geoffroy 1718 in Dessen Tables des rapports für verschiedene Stoffe aufgestellt wurden, — auch darüber kann ich hier nicht unter specieller Hervorhebung der einzelnen Stufen vorschreitender Erkenntniß berichten. Was an Einsicht über die Verwandtschaftskraft, über Verwandtschaftsvorgänge bis zu dem Sturze der Phlogistontheorie erlangt war und den letzten Anhängern dieser Theorie, namentlich Bergman, als ein gut abgeschlossener Theil des chemischen Wissens klar vorlag, mag in dem Folgenden kurz zusammengefaßt werden.

Als chemische Verwandtschaft oder Attraction wurde damals bereits die zwischen zwei Körpern gegenseitig wirkende Kraft bezeichnet, welche die Bildung eines dritten: einer die beiden ersteren in sich enthaltenden Verbindung veranlaßt. In welchen Beziehungen diese Kraft zu der allgemein zwischen Körpern sich äußernden Anziehungskraft stehe: ob sie nur eine besondere Wirkungsweise der letzteren sei oder nicht, in wiefern ersteren Falles die verschiedene Form u. A. der kleinsten Theilchen der Körper einen Einfluß auf die Wirkungsweise dieser Kraft ausüben könne, war bereits in Betracht gezogen, aber ohne zu bestimmteren Resultaten und verbreiteter angenommenen Ansichten geführt zu haben. Wohl aber findet man schon damals bei allen Chemikern, welche überhaupt auf derartige Fragen eingingen, die Ansicht, daß die Körper aus kleinsten Theilchen bestehen, welche bei verschiedenen Körpern ungleichartig seien, und daß chemische Verbindung auf der Aneinanderfügung ungleichartiger Theilchen durch die chemische Anziehung oder Verwandtschaft beruhe; die Ungleichartigkeit der kleinsten Theilchen verschiedener Körper betrachtete man als begründet in der Anhäufung derselben Urmaterie zu Theilchen von ungleicher Schwere (welche Hypothese schon lange vor dem Sturze der Phlogistontheorie bedeutende Vertreter gefunden hatte), oder in dem Bestehen dieser Theilchen aus verschiedenen Arten einfachster Materie, oder na

mentlich in der ungleichen Zusammensetzung dieser Theilchen aus verschiedenen (häufig hypothetischen) Arten einfachster Materie oder verschiedenen selbst schon zusammengesetzten Substanzen, oder endlich auch in dem Zusammengesetztsein dieser Theilchen aus denselben einfacheren Substanzen aber nach ungleichem Verhältniß.

Nach der schon in jener Zeit geltenden Ansicht wirkt die chemische Anziehungs- oder Verwandtschaftskraft zwischen verschiedenen Paaren von Körpern mit ungleicher Stärke, und beruht hierauf, daß eine Verbindung in der Art zersetzt werden kann, daß ein Bestandtheil derselben den anderen losläßt, um mit einer dritten, der zersetzenden Substanz eine neue Verbindung einzugehen. — Auf die ungleiche Stärke der Verwandtschaft wurde daraus geschlossen, in welcher Ordnung von Substanzen ähnlicher Art, z. B. verschiedenen Basen, eine die andere, diese wieder die dritte u. s. f. aus der Verbindung mit derselben andersartigen Substanz, einer Säure z. B., abscheidet. Für jede der damals bekannten Säuren war in dieser Art ermittelt, in welcher Reihenfolge die Verwandtschaftsgrößen verschiedener Substanzen abnehmen; für jede der damals bekannten Basen gleichfalls, aber auch noch für eine ganze Anzahl anderer Körper: die verschiedenen Metalle, Schwefel u. a. — Wahrgenommen hatte man, daß die Reihenfolge dieser Verwandtschaftsgrößen, bemessen nach Zersetzungserscheinungen, für die nämlichen Körper nicht unter allen Umständen dieselbe ist und namentlich je nach der Einwirkungstemperatur sich ändern kann; zweifache Verwandtschaftstabellen wurden deshalb, wie Dies Baumé 1773 vorgeschlagen hatte, durch Bergman von 1775 an für die verschiedenen Körper aufgestellt: angebend, wie die Größen der Verwandtschaften anderer Substanzen zu jedem der ersteren bei Reactionen auf nassem Wege und wie bei Reactionen auf trocknem Wege sich folgen. — Ohne erheblichen Einfluß auf die Lehre von der Verwandtschaft auszuüben, war auch bereits in Betracht gezogen, ob für gewisse Classen von Körpern: die Basen gegenüber den Säuren und umgekehrt, sich auf die Ver-

wandtſchaftsgrößen aus den Gewichtsmengen ſchließen laſſe, nach welchen die Vereinigung von Gliedern der einen mit Gliedern der anderen Claſſe zu neutralen Salzen ſtatt hat.

Die als Zerſetzungen auf Grund einfacher Wahlverwandtſchaft bezeichneten Vorgänge waren damals bereits gerade ſo aufgefaßt, wie Dies ſpäter auch gewöhnlich geſchehen iſt. Aber auch mit den auf doppelter Wahlverwandtſchaft beruhenden Zerſetzungen war man gut bekannt und betrachtete dieſe Vorgänge gleichfalls in derſelben Weiſe, wie die ſpäteren Chemiker es meiſt gethan. Ganz ſo, wie Dies noch in neuerer Zeit geſchehen — nur unter Anwendung der früher gebräuchlichen und jetzt allerdings nicht mehr geläufigen chemiſchen Zeichen — hat ſchon Bergman für beiderlei Arten von Zerſetzungen die Vorgänge ſchematiſch dargeſtellt: welche Körper zur Einwirkung kommen und welche bei derſelben reſultiren. Und als auf reciproker Verwandtſchaft beruhend findet man bereits damals (ſo bei Macquer 1778) ſolche Verwandtſchaftserſcheinungen unterſchieden, welche wir jetzt noch unter derſelben Bezeichnung verſtehen.

So weit war die Verwandtſchaftslehre bereits vor dem Sturze der Phlogiſtontheorie durch Lavoiſier ausgebildet.

Wie beträchtlich der Reichthum an Kenntniſſen war, welchen die Chemiker in jener Zeit bereits erworben hatten, geht aus dem Vorſtehenden hervor. Empiriſche Kenntniſſe waren es allerdings meiſtens, über welche hier berichtet wurde; aber es fehlte doch auch die Erhebung zu allgemeineren Geſichtspunkten und zwar ſelbſt zu ſolchen nicht, die zu umfaſſenderen und wichtigen Anſichten kommen ließen. Auch an irrige Meinungen, welche bezüglich hier ſchon betrachteter Gegenſtände damals noch galten, war manchmal zu erinnern; in ungleich höherem Grade jedoch wird Dies in dem Folgenden der Fall ſein, wo ich darzulegen habe, welche Anſichten man damals über die von der Chemie als entfernteſte anzuerkennenden Beſtandtheile der Körper für begründet hielt. Zugleich mit dieſem Gegenſtand habe ich einiges

Andere, sich paßlich an ihn Anschließende, hier zu besprechen, und da noch mehrfach ersehen zu lassen, wie man auch schon damals Richtiges wußte und dachte; aber bezüglich der Elementarzusammensetzung der Körper und überhaupt der entfernteren Bestandtheile derselben waren noch irrige Vorstellungen die herrschenden. Und sehr erschwert wird jetzt die Berichterstattung; kaum möglich ist es oft, den Sinn verbreiteter Lehren kurz und genau anzugeben, denn was in ihnen damals als Tiefe galt, erscheint uns jetzt als Unklarheit, verhindernd daß man bis auf den Grund sehe.

Mehr als zweitausend Jahre waren vergangen, seit Aristoteles seine Lehre von der Ursache der Verschiedenheit der Körper und von den vier Elementen aufgestellt hatte. In wechselndem Grade des Verständnisses und der Anerkennung war diese Lehre geblieben; in die Chemie hatte sie, verwebt mit der Aufstellung chemischer Grundbestandtheile der Körper, mindestens von dem achten Jahrhundert an Eingang gefunden, aber gegen die ausschließlichere Berücksichtigung jener Grundbestandtheile war sie mehr und mehr zurückgetreten; bekämpft war sie hier schon in dem siebenzehnten Jahrhundert von van Helmont, von Boyle und von Anderen, so daß wir kaum erwarten dürften, sie in dem achtzehnten Jahrhundert noch als erheblich uns in Betracht kommend vorzufinden. In der That: von den strengen Anhängern des Stahl'schen Systemes um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts wird die Aristotelische Lehre als eine den Chemikern nicht genügende hingestellt, sondern als etwas zuerst von Becher richtig Eingesehenes, daß als wahre Elemente Wasser und Erde existiren und zwar von der letzteren die drei S. 42 f. besprochenen Arten*). Aber sofort erhielt dann,

*) So z. B. in Juncker's Conspectus chemiae, I. Theil, S. 82 der deutschen Bearbeitung (1749): „Höchst bemerckenswürdig ist die Bestimmung und der Unterscheid der Principiorum, den Becher zuerst aus der Uebung in chemischen Arbeiten und durch gesundes Nachdencken eingesehen, und so ferne, als solche die allgemeinen materiellen Elemente aller

wandtſchaftsgrößen aus den Gewichtsmengen ſchließen laſſe, nach welchen die Vereinigung von Gliedern der einen mit Gliedern der anderen Claſſe zu neutralen Salzen ſtatt hat.

Die als Zerſetzungen auf Grund einfacher Wahlverwandtſchaft bezeichneten Vorgänge waren damals bereits gerade ſo aufgefaßt, wie Dies ſpäter auch gewöhnlich geſchehen iſt. Aber auch mit den auf doppelter Wahlverwandtſchaft beruhenden Zerſetzungen war man gut bekannt und betrachtete dieſe Vorgänge gleichfalls in derſelben Weiſe, wie die ſpäteren Chemiker es meiſt gethan. Ganz ſo, wie Dies noch in neuerer Zeit geſchehen — nur unter Anwendung der früher gebräuchlichen und jetzt allerdings nicht mehr geläufigen chemiſchen Zeichen — hat ſchon Bergman für beiderlei Arten von Zerſetzungen die Vorgänge ſchematiſch dargeſtellt: welche Körper zur Einwirkung kommen und welche bei derſelben reſultiren. Und als auf reciproker Verwandtſchaft beruhend findet man bereits damals (ſo bei Macquer 1778) ſolche Verwandtſchaftserſcheinungen unterſchieden, welche wir jetzt noch unter derſelben Bezeichnung verſtehen.

So weit war die Verwandtſchaftslehre bereits vor dem Sturze der Phlogiſtontheorie durch Lavoiſier ausgebildet.

Wie beträchtlich der Reichthum an Kenntniſſen war, welchen die Chemiker in jener Zeit bereits erworben hatten, geht aus dem Vorſtehenden hervor. Empiriſche Kenntniſſe waren es allerdings meiſtens, über welche hier berichtet wurde; aber es fehlte doch auch die Erhebung zu allgemeineren Geſichtspunkten und zwar ſelbſt zu ſolchen nicht, die zu umfaſſenderen und wichtigen Anſichten kommen ließen. Auch an irrige Meinungen, welche bezüglich hier ſchon betrachteter Gegenſtände damals noch galten, war manchmal zu erinnern; in ungleich höherem Grade jedoch wird Dies in dem Folgenden der Fall ſein, wo ich darzulegen habe, welche Anſichten man damals über die von der Chemie als entfernteſte anzuerkennenden Beſtandtheile der Körper für begründet hielt. Zugleich mit dieſem Gegenſtand habe ich einiges

Andere, sich paßlich an ihn Anschließende, hier zu besprechen, und da noch mehrfach ersehen zu lassen, wie man auch schon damals Richtiges wußte und dachte; aber bezüglich der Elementarzusammensetzung der Körper und überhaupt der entfernteren Bestandtheile derselben waren noch irrige Vorstellungen die herrschenden. Und sehr erschwert wird jetzt die Berichterstattung; kaum möglich ist es oft, den Sinn verbreiteter Lehren kurz und genau anzugeben, denn was in ihnen damals als Tiefe galt, erscheint uns jetzt als Unklarheit, verhindernd daß man bis auf den Grund sehe.

Mehr als zweitausend Jahre waren vergangen, seit Aristoteles seine Lehre von der Ursache der Verschiedenheit der Körper und von den vier Elementen aufgestellt hatte. In wechselndem Grade des Verständnisses und der Anerkennung war diese Lehre geblieben; in die Chemie hatte sie, verwebt mit der Aufstellung chemischer Grundbestandtheile der Körper, mindestens von dem achten Jahrhundert an Eingang gefunden, aber gegen die ausschließlichere Berücksichtigung jener Grundbestandtheile war sie mehr und mehr zurückgetreten; bekämpft war sie hier schon in dem siebenzehnten Jahrhundert von van Helmont, von Boyle und von Anderen, so daß wir kaum erwarten dürften, sie in dem achtzehnten Jahrhundert noch als erheblich uns in Betracht kommend vorzufinden. In der That: von den strengen Anhängern des Stahl'schen Systemes um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts wird die Aristotelische Lehre als eine den Chemikern nicht genügende hingestellt, sondern als etwas zuerst von Becher richtig Eingesehenes, daß als wahre Elemente Wasser und Erde existiren und zwar von der letzteren die drei S. 42 f. besprochenen Arten*). Aber sofort erhielt dann,

*) So z. B. in Juncker's Conspectus chemiae, I. Theil, S. 82 der deutschen Bearbeitung (1749): „Höchst bemerckenswürdig ist die Bestimmung und der Unterscheid der Principiorum, den Becher zuerst aus der Uebung in chemischen Arbeiten und durch gesundes Nachdencken eingesehen, und so ferne, als solche die allgemeinen materiellen Elemente aller

und zwar nicht im Widerspruche zu dem von Becher und Stahl Erkannten sondern zur Vervollständigung desselben, die Wiedereinführung der Aristotelischen Lehre die Zustimmung Vieler. Fragt man in der Zeit, welche dem Aufkommen des Lavoisier'schen Systemes vorausging, die bedeutendsten Repräsentanten des damaligen chemischen Wissens nach den Elementen der Körper, so erhält man die Antwort, daß Erde, Wasser, Luft und Feuer noch immer als Elemente anzuerkennen seien*),

Dinge sind, ans Licht gebracht hat: 1) das Wasser oder das feuchte flüssige Grundwesen — —; 2) die Erde oder ein trocknes dichtes Grundwesen; dieses unterscheidet sich wieder in drey besondere Arten, denn da ist: a) die erste Grunderde, die sich vornemlich als glasartig äußert — —, b) die zweyte ist die feuerfähige Erde — —, c) die dritte die mercurialische, metallmachende — —". Daselbst S. 116 f. findet man angegeben, weßhalb die Aristotelische Lehre nicht genüge; vorgeworfen wird ihr namentlich, daß sie die Natur des Feuers nicht recht erkläre und daß sie unter die Zahl der Elemente auch die Luft aufgenommen habe, von welcher gar nicht feststehe, ob sie überhaupt als Bestandtheil in eigentliche chemische Verbindungen eingehen könne.

*) Dieser Ansicht war namentlich Macquer, und charakteristisch für die damalige Zeit sind seine Darlegungen hierüber sammt seiner Verwunderung, daß dieses Resultat der erst so spät entwickelten wissenschaftlichen Chemie mit der so viel früher aufgestellten Lehre des Stagiriten ganz übereinstimme. In seinen Elémens de chymie théorique (1753; p. 2) bespricht Macquer, daß man die Zerlegung der Körper nur bis zu einer gewissen Grenze treiben könne, über welche hinaus alle Bemühungen fruchtlos seien. Welche Hülfsmittel der Zerlegung man auch anwende: stets komme man zu gewissen Substanzen, welche nicht weiter in der Art veränderlich seien, daß sie zerlegt werden könnten; sie geben für die Zerlegungskunst die Schranken ab, über welche diese nicht hinaus kommen kann. Diese Substanzen müsse man als Principien oder Elemente bezeichnen; mindestens erscheinen sie uns als solche. Solche seien hauptsächlich die Erde und das Wasser, die Luft und das Feuer. Mögen auch diese Substanzen nicht wirklich die Primordialtheile der Materie und die einfachsten Elemente sein: uns, meint Macquer, sind sie unzerlegbare, und er glaubt, daß es vernünftiger sei, Dies anzuerkennen und diese Substanzen als wirklich einfache und homogene Körper, als Grundbestandtheile (principes) der anderen Körper zu betrachten, als in uncontrolirbare Speculationen darüber einzugehen, aus welchen noch einfacheren Stoffen die genannten Substanzen bestehen mögen. Diese Grundbestandtheile seien in den verschiedenen Körpern in ungleicher Menge enthalten, einzelne der

oder doch mindestens, daß die Meisten an diese Elemente glauben*). Dabei war im Princip ganz richtig erkannt, was

ersteren in einigen Körpern gar nicht; so seien Luft und Wasser aus der Zusammensetzung der Metalle gänzlich ausgeschlossen. Noch später, in der Ausgabe seines Dictionnaire de chimie von 1778 (T. I, p. 376), sagt Macquer: On donne en chimie le nom *d'élémens* aux corps qui sont d'une telle simplicité, que tous les efforts de l'art sont insuffisans pour les décomposer, et même pour leur causer aucune espèce d'altération; et qui, d'une autre part, entrent comme principes ou parties constituantes dans la combinaison des autres corps, qu'on nomme pour cette raison *corps composés*. Les corps auxquels on a reconnu cette simplicité, sont le *feu*, l'*air*, l'*eau* et la *terre* la plus pure; parce qu'en effet les analyses les plus complètes et les plus exactes qu'on ait pu faire jusqu'à présent, n'ont jamais produit autre chose en dernier ressort, que les unes ou les autres de ces quatre substances, ou toutes les quatre, suivant la nature des corps qui ont été decomposés. Il est très-possible que ces substances, quoique reputées simples, ne le soient pas, qu'elles soient même très-composées, qu'elles résultent de l'union de plusieurs autres substances plus simples, ou qu'elles soient transmuables de l'une en l'autre, comme le pense M. le comte de Buffon. Mais comme l'expérience n'apprend absolument rien sur cela, on peut sans aucun inconvénient, on doit même regarder en chimie le *feu*, l'*air*, l'*eau*, et la *terre*, comme de corps simples; parce qu'en effet ils agissent comme tels dans toutes les opérations de cet art. Les chimistes appellent aussi les élémens *Principes primitifs*. Und in demselben Werke dann noch (T. II, p. 295): On doit regarder comme démontré présentement, et d'après les travaux de Becher et de Stahl, que l'eau, la terre et le feu entrent véritablement comme principes dans la composition des corps. Les expériences de plusieurs physiciens et chimistes, et sur-tout celles de Boyle et de Hales, de MM. Black, Priestley, et de tous les chimistes modernes qui ont travaillé sur les gaz, nous ont fait connoître depuis, qu'il y a beaucoup de corps dans la composition desquels l'air entre aussi comme principe, et même en très-grande quantité: ainsi, si l'on joint ce quatrième principe aux trois autres dont nous venons de parler, on reconnoîtra, sans doute avec étonnement, que nous admettons à présent comme principes de tous les composés les quatre élémens, le feu, l'air, l'eau et la terre, qu'Aristote avoit indiqués comme tels, bien long-temps avant qu'on eût les connoissances de chimie nécessaires pour constater une pareille vérité.

*) So sagt Venel in dem Artikel Principes in Diderot und d'Alemberts Encyclopädie bald nach 1750, nach der Angabe, daß die

zu berichten. — Die von der zweiten Hälfte des siebenzehnten Jahrhunderts an oft ausgesprochene Aussicht, daß das Wasser sich, namentlich durch längeres Erhitzen und durch wiederholtes Destilliren (in Glasgefäßen), zu Erde umwandeln lasse, war bald nach 1770 (Lavoisier selbst trug mit einer seiner Erstlingsarbeiten zu dieser Zeit, vor jeder Anzweiflung der Phlogistontheorie, wesentlich dazu bei) als widerlegt anzusehen, mindestens von den bedeutendsten Chemikern als irrig betrachtet.

Aber für die Luft wurde mit größerer Bestimmtheit schon vor dem Sturze der Phlogistontheorie erkannt, daß sie nicht, in dem Sinne wie man es so lange angenommen hatte, ein Element sei.

Vor Allem war bald nach der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts Das nachgewiesen worden, daß es ganz verschiedene luftförmige Körper giebt, und nicht etwa nur Eine Luft, deren Eigenschaften durch Beimischungen abgeändert sein können. Was van Helmont verfrüht über die Existenz verschiedener Gase neben der atmosphärischen Luft behauptet hatte, war durch die Arbeiten von Black, von Cavendish, von Priestley außer Zweifel gestellt; auch für den Letzteren war, wie er selbst es aussprach, „Luft" nur noch eine Form, d. i. ein Aggregatzustand, und nicht Eine Substanz. Ich brauche hier keine besondere Zusammenstellung der eigenthümlichen Luftarten zu geben, mit welchen die Chemie bis gegen das Ende der Herrschaft der Phlogistontheorie hin bekannt wurde; für die Besprechung der letzten Repräsentanten der Chemie in jener Zeit, S. 59 bis 82, war die Berichterstattung gerade darüber ein Hauptsächliches, wie durch diese Forscher solche Luftarten, und welche, erkannt, wie die Eigenschaften derselben ermittelt, die Resultate der Einwirkung auf andere Substanzen untersucht wurden. Einzelne — so z. B. Macquer — glaubten allerdings noch daran festhalten zu sollen, es sei theoretisch wahrscheinlich, daß es Eine Elementarluft gebe, von welcher die mannichfaltigen Luftarten, die man als besondere unterschieden hatte, nur Abänderungen seien — ganz Dem entsprechend, was

vorhin (S. 113) über den Glauben an eine Elementarerde, und daß die verschiedenen eigenthümlichen Erden nur Abänderungen derselben seien, erinnert wurde —, aber wiederum ohne daß Dies gehindert hätte, gewisse Luftarten als grundverschiedene zu betrachten und zu besprechen. Auch die in früherer Zeit öfter ausgesprochene, namentlich bei Stahl sich findende Ansicht war damals zurückgetreten: daß Wasser in die Zusammensetzung der verschiedenen, insbesondere der künstlich darzustellenden Luftarten eingehe, diese gleichsam nur durch Beimischungen zu permanenten Luftarten abgeänderter Wasserdampf seien; später erst: als die künstliche Hervorbringung von Wasser Gegenstand des Streites zwischen den Vertheidigern der Phlogistontheorie und den Anhängern des Lavoisier'schen Systemes war, suchten Einige der ersteren diese Ansicht wieder zur Geltung zu bringen. — Als unter sich und von der gemeinen Luft verschiedene Luftarten waren, neben vielen anderen, namentlich die fixe Luft und die brennbare Luft anerkannt, und für die verschiedenen Luftarten auch, daß sie — der Lehre Stahl's und der zunächst ihm Folgenden entgegen, welche der Luft schlechthin die Fähigkeit abgesprochen hatten, als Bestandtheil in eigentliche chemische Verbindungen einzugehen — sich mit anderen Substanzen chemisch vereinigen können; die fixe Luft wurde als ein Bestandtheil der milden Alkalien betrachtet, die brennbare Luft als ein Bestandtheil der Metalle, aus welchen sie durch Lösen derselben in gewissen Säuren frei gemacht werden können. — Für einzelne Luftarten, die aus verschiedenen Säuren zu entwickelnden z. B., glaubten Einige noch an einen wahrscheinlichen Zusammenhang entsprechender Art, wie er ihnen als für die Substanzen selbst annehmbar erschien, aus denen die Luftarten entwickelt werden können; deutlicher wird Dies werden, wenn ich weiter unten darüber spreche, welche Beziehungen zwischen den verschiedenen Säuren damals noch Einige vermutheten. — Daß bei der Anerkennung verschiedener eigenthümlicher Luftarten in jener Zeit noch einzelne, in gewisser Hinsicht ähnliches Verhalten zeigende mit Unrecht zusammengeworfen wurden, kann kaum wundern; namentlich

machte man damals fast durchgängig noch keine Unterscheidung zwischen der in eben erinnerter Weise (durch Lösen von Metallen in Säuren) darzustellenden brennbaren Luft und mehreren anderen brennbaren Gasen, deren Entwickelung unter gewissen Umständen beobachtet war.

Von besonderer Wichtigkeit ist, was bezüglich der atmosphärischen Luft erkannt war. Vorausgesehen waren schon in der zweiten Hälfte des siebenzehnten Jahrhunderts Resultate, welche erst hundert Jahre später eigentliche Begründung und dann dauernde Anerkennung erhalten sollten. Was damals englische Forscher: Hooke 1665, namentlich Mayow 1669, dann auch Willis 1671 behauptet hatten: in der Luft sei ein, auch in die Zusammensetzung des Salpeters eingehender Bestandtheil als activer enthalten, auf dessen Einwirkung auf brennbare Substanzen die Verbrennung der letzteren, auf dessen Verzehrung bei der Verbrennung auch die Verminderung eines mit Wasser abgesperrten Volumes Luft bei diesem Vorgange beruhe; welcher in ähnlicher Weise das Athmen unterhalte und dabei in animalischen Organismen Wärme sich erzeugen lasse; welcher (nach Mayow) nicht nur in die Zusammensetzung der Salpetersäure sondern auch in die der Vitriolsäure eingehe, bei der Umwandlung von Eisenkies zu Eisenvitriol dem ersteren zutrete, überhaupt ein Bestandtheil der Säuren sei, wenn er gleich nicht selbst die Natur einer Säure habe, und sich mit den Metallen bei der Verkalkung derselben vereinige und die hierbei stattfindende Gewichtsvermehrung verursache, — alles Dieses, was in Erkenntniß und Deutung von Thatsächlichem, ja selbst im Gebrauche der Benennungen für den wirksameren Bestandtheil der Atmosphäre*) einer erst lange nachher kommenden Zeit vorausgriff, erscheint bald wie

*) Dieser wurde von Mayow als der Spiritus igneo-aëreus, gewöhnlicher indessen mit Rücksicht darauf, daß er in dem Salpeter enthalten sei, als Spiritus nitro-aëreus bezeichnet. Aber an die später für den Sauerstoff gebrauchten Benennungen: Lebensluft, Feuerluft, erinnert ganz, wie dieser Bestandtheil der Luft sich bereits bei Mayow als der Spiritus vitalis, igneus bezeichnet findet.

fast ganz vergessen. Aber vom Jahre 1772 an wurde die Untersuchung der Luft neu in Angriff genommen: Rutherford lehrte da den zur Unterhaltung des Athmens und der Verbrennung nicht tauglichen Bestandtheil der Atmosphäre als eine besondere Luftart kennen, Priestley (vgl. S. 63) 1774, Scheele (vgl. S. 78) bald nachher den anderen, die Verbrennung und das Athmen unterhaltenden Bestandtheil für sich darstellen; die Ansicht, daß diese beiden Luftarten sich nur durch ein Mehr oder Weniger: Sättigung mit Phlogiston oder Freisein von Beladung mit demselben, unterscheiden, trat bald zurück gegen die, weitere Vermuthungen über die Constitution dieser Körper und der gleichfalls in der Atmosphäre nachgewiesenen fixen Luft nicht ausschließende, daß die gemeine Luft ein Gemische mehrerer besonderer Luftarten sei. Ganz auf die Arbeiten gestützt, welche noch der Periode der Phlogistontheorie angehören und von Anhängern der letzteren ausgeführt wurden, konnte Bergman 1777 davon als von etwas sicher Festgestelltem sprechen, daß die atmosphärische Luft kein einfacher Körper sei, sondern zum größeren Theile aus s. g. schädlicher oder mephitischer, zum kleineren Theile aus s. g. reiner, zum kleinsten Theile aus s. g. fixer Luft oder Luftsäure bestehe.

War bei den Erweiterungen der chemischen Kenntnisse länger zu verweilen, welche die „Luft" betreffen, so wird dies auch bezüglich der Ansichten der Fall sein, welche man über das Feuer hegte. Hatte doch die Chemie es seit längerer Zeit als ihre Hauptaufgabe angesehen, die Einwirkung des Feuers auf die verschiedenen Körper richtig zu deuten, zu erklären, auf was die Fähigkeit gewisser Substanzen beruhe, an der Luft erhitzt Feuer zum Vorschein kommen zu lassen, und die Vorgänge zu erkennen, welche den eigentlichen Verbrennungen analoge sind.

Von den Ansichten, welche hierüber zu der jetzt von uns zu betrachtenden Zeit herrschende oder doch besonders beachtete waren, ist sehr schwer innerhalb des kleinen Rahmens, welcher hier dafür beansprucht werden darf, ein Bild zu entwerfen, und für nur wenige, ganz besonders wichtige Punkte ist eine etwas

machte man damals faſt durchgängig noch keine Unterſcheidung zwiſchen der in eben erinnerter Weiſe (durch Löſen von Metallen in Säuren) darzuſtellenden brennbaren Luft und mehreren anderen brennbaren Gaſen, deren Entwickelung unter gewiſſen Umſtänden beobachtet war.

Von beſonderer Wichtigkeit iſt, was bezüglich der atmoſphäriſchen Luft erkannt war. Vorausgeſehen waren ſchon in der zweiten Hälfte des ſiebenzehnten Jahrhunderts Reſultate, welche erſt hundert Jahre ſpäter eigentliche Begründung und dann dauernde Anerkennung erhalten ſollten. Was damals engliſche Forſcher: Hooke 1665, namentlich Mayow 1669, dann auch Willis 1671 behauptet hatten: in der Luft ſei ein, auch in die Zuſammenſetzung des Salpeters eingehender Beſtandtheil als activer enthalten, auf deſſen Einwirkung auf brennbare Subſtanzen die Verbrennung der letzteren, auf deſſen Verzehrung bei der Verbrennung auch die Verminderung eines mit Waſſer abgeſperrten Volumes Luft bei dieſem Vorgange beruhe; welcher in ähnlicher Weiſe das Athmen unterhalte und dabei in animaliſchen Organismen Wärme ſich erzeugen laſſe; welcher (nach Mayow) nicht nur in die Zuſammenſetzung der Salpeterſäure ſondern auch in die der Vitriolſäure eingehe, bei der Umwandlung von Eiſenkies zu Eiſenvitriol dem erſteren zutrete, überhaupt ein Beſtandtheil der Säuren ſei, wenn er gleich nicht ſelbſt die Natur einer Säure habe, und ſich mit den Metallen bei der Verkalkung derſelben vereinige und die hierbei ſtattfindende Gewichtsvermehrung verurſache, — alles Dieſes, was in Erkenntniß und Deutung von Thatſächlichem, ja ſelbſt im Gebrauche der Benennungen für den wirkſameren Beſtandtheil der Atmoſphäre*) einer erſt lange nachher kommenden Zeit vorausgriff, erſcheint bald wie

*) Dieſer wurde von Mayow als der Spiritus igneo-aëreus, gewöhnlicher indeſſen mit Rückſicht darauf, daß er in dem Salpeter enthalten ſei, als Spiritus nitro-aëreus bezeichnet. Aber an die ſpäter für den Sauerſtoff gebrauchten Benennungen: Lebensluft, Feuerluft, erinnert ganz, wie dieſer Beſtandtheil der Luft ſich bereits bei Mayow als der Spiritus vitalis, igneus bezeichnet findet.

fast ganz vergessen. Aber vom Jahre 1772 an wurde die Untersuchung der Luft neu in Angriff genommen: Rutherford lehrte da den zur Unterhaltung des Athmens und der Verbrennung nicht tauglichen Bestandtheil der Atmosphäre als eine besondere Luftart kennen, Priestley (vgl. S. 63) 1774, Scheele (vgl. S. 78) bald nachher den anderen, die Verbrennung und das Athmen unterhaltenden Bestandtheil für sich darstellen; die Ansicht, daß diese beiden Luftarten sich nur durch ein Mehr oder Weniger: Sättigung mit Phlogiston oder Freisein von Beladung mit demselben, unterscheiden, trat bald zurück gegen die, weitere Vermuthungen über die Constitution dieser Körper und der gleichfalls in der Atmosphäre nachgewiesenen fixen Luft nicht ausschließende, daß die gemeine Luft ein Gemische mehrerer besonderer Luftarten sei. Ganz auf die Arbeiten gestützt, welche noch der Periode der Phlogistontheorie angehören und von Anhängern der letzteren ausgeführt wurden, konnte Bergman 1777 davon als von etwas sicher Festgestelltem sprechen, daß die atmosphärische Luft kein einfacher Körper sei, sondern zum größeren Theile aus s. g. schädlicher oder mephitischer, zum kleineren Theile aus s. g. reiner, zum kleinsten Theile aus s. g. fixer Luft oder Luftsäure bestehe.

War bei den Erweiterungen der chemischen Kenntnisse länger zu verweilen, welche die „Luft" betreffen, so wird dies auch bezüglich der Ansichten der Fall sein, welche man über das Feuer hegte. Hatte doch die Chemie es seit längerer Zeit als ihre Hauptaufgabe angesehen, die Einwirkung des Feuers auf die verschiedenen Körper richtig zu deuten, zu erklären, auf was die Fähigkeit gewisser Substanzen beruhe, an der Luft erhitzt Feuer zum Vorschein kommen zu lassen, und die Vorgänge zu erkennen, welche den eigentlichen Verbrennungen analoge sind.

Von den Ansichten, welche hierüber zu der jetzt von uns zu betrachtenden Zeit herrschende oder doch besonders beachtete waren, ist sehr schwer innerhalb des kleinen Rahmens, welcher hier dafür beansprucht werden darf, ein Bild zu entwerfen, und für nur wenige, ganz besonders wichtige Punkte ist eine etwas

eingehendere Behandlung zuläſſig. Dieſe Punkte ſind die Vorſtellungen über das Phlogiſton, über das Weſen der Wärme und über die Natur des Feuers.

In der Schilderung der allmäligen Entwickelung unſerer Wiſſenſchaft durch Beſprechung der wichtigſten Repräſentanten derſelben wurde namentlich auch angegeben, wie ein Princip der Veränderlichkeit der Körper durch Feuer in weit entfernter Zeit bereits unter der Bezeichnung des ſchwefeligen angenommen worden war und wie die frühere gröbere Vorſtellung von dieſem Grundbeſtandtheil der Körper zu der Auffaſſung des Phlogiſtons gleichſam verfeinert wurde. Ich habe (S. 45 ff.) berichtet, was Stahl bezüglich des Phlogiſtons behauptete und experimental beweiſen zu können glaubte: daß ein und derſelbe Stoff in den verbrennlichen organiſchen und mineraliſchen Subſtanzen, namentlich auch in den Metallen, enthalten ſei; welche Meinungen bezüglich dieſes Stoffes, des Phlogiſtons, in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts die da noch an ſeine Exiſtenz glaubenden Chemiker hatten, iſt hier darzulegen.

Daß etwas als Phlogiſton Benanntes in allen eben genannten Subſtanzen exiſtire, daß dieſer Grundbeſtandtheil derſelben bei Verbrennungs- oder Verkalkungsvorgängen austrete, wurde nicht bezweifelt. Ebenſowenig, daß was mit dem Phlogiſton zu den verſchiedenen Körpern vereinigt ſei, erkannt werden könne aus der Feſtſtellung, was nach dem Weggehen des Phlogiſtons bei ſolchen Vorgängen ſonſt noch zum Vorſcheine komme: alſo z. B., daß neben Phlogiſton in den Metallen die ſ. g. Metallkalke, im Schwefel Vitriolſäure, im Phosphor Phosphorſäure, im Weingeiſt, in Oelen u. A. Waſſer und fixe Luft enthalten ſeien. Von der Exiſtenz des Phlogiſtons war man ſo feſt überzeugt, daß man ſelbſt in genauerer Weiſe angeben zu können glaubte, wie groß der Gehalt an ihm in verſchiedenen Subſtanzen ſei. Bei den erſten Begründern der Phlogiſtontheorie findet man mehr hervorgehoben, wie wenig das brennbare Princip in den es enthaltenden Körpern dem Gewichte nach

betrage, als daß eine genauere quantitative Ermittelung desselben versucht worden wäre; noch um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts wird, z. B. von Pott, ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß ganz reines Phlogiston kein Gewicht habe, das Zutreten desselben zu anderen Körpern das Gewicht derselben nicht vergrößere, im Gegentheil es öfters vermindert erscheinen lasse (namentlich auch daran findet man erinnert, daß der Phosphor bei Entziehung des in ihm enthaltenen Phlogistons an Gewicht zunehme), und die ziemlich weit zurück verfolgbare Ansicht, daß dem Phlogiston negative Schwere zukomme, seine Vereinigung mit einer anderen Substanz das von der letzteren gezeigte Gewicht kleiner werden lasse, hat zu jener Zeit wie in den folgenden Jahrzehnten auch ihre Vertreter. Aber überwiegend macht sich doch die Ansicht geltend, daß, wie jeder Bestandtheil einer Verbindung, auch das Phlogiston mit einem angebbaren Gewicht in den Substanzen, in deren Zusammensetzung es eingehe, enthalten sein müsse, und sehr Bedeutende unter den letzten Anhängern der Phlogistontheorie glaubten in dieser Richtung zuverlässige Resultate erzielt zu haben. Ich darf mich hier nicht in die speciellere Besprechung einlassen, auf welche irrige Voraussetzungen und unrichtige Beobachtungen hin Bergman den Phlogistongehalt der Holzkohlen zu 15 pC., den des Eisens zu 2,5 pC., den anderer Metalle gleichfalls in sehr bestimmter Weise angeben zu können glaubte, oder wie Kirwan zu dem Resultate kam, der Schwefel bestehe aus 41 pC. Phlogiston und 59 pC. Vitriolsäure; aber daß solche Angaben mit großer Zuversicht gemacht wurden, bezeichnet in charakteristischer Weise den festen Glauben, welchen man an die Existenz des Phlogistons und an die Richtigkeit der Vorstellungen bezüglich der Zusammensetzung der es vermeintlich enthaltenden Körper hatte. — Und als ein Körper, an dessen Vorhandensein nicht zu zweifeln sei, hatte das Phlogiston natürlich auch eine Verwandtschaftstabelle construirt erhalten, die sogar manches auch später noch zu Brauchende — in umgekehrter Richtung gelesen die Reihe der Verwandtschaften des Sauerstoffs zu verschiedenen Körpern — enthielt.

Einen Beweis für die Existenz des Phlogistons in der Art zu fordern oder geben zu wollen, daß dasselbe für sich und ganz rein dargestellt und vorgezeigt werde, betrachteten die Anhänger der Stahl'schen Theorie immer noch als unnöthig. Wohl werden verschiedene sinnlich wahrnehmbare Dinge genannt, welche reines oder fast reines Phlogiston seien; aber die Bedeutenderen unter den letzten Anhängern jener Theorie sind darüber keineswegs einig, welches Ding dies sei, und jeder Einzelne war zu verschiedenen Zeiten verschiedener Ansicht. Priestley betrachtete die Holzkohle als entschieden reicher an Phlogiston, als Dies Andere, z. B. Bergman thaten; Jener meinte, reine Holzkohle sei fast vollständig umwandelbar in brennbare Luft, welche letztere er lange als Phlogiston im freien Zustand ansah; in einer Zeit erst, welche über die uns beschäftigende hinausliegt, nahm er auch in der brennbaren Luft einen Gehalt an Wasser an. Cavendish hatte zuerst die bei der Lösung von Metallen in Säuren sich entwickelnde brennbare Luft als reines Phlogiston betrachtet und diese Ansicht wurde von Vielen getheilt, auch dann noch, als Cavendish selbst wie auch einige Andere in dieser Luftart nur eine Verbindung von Phlogiston mit einer anderen Substanz sehen zu dürfen glaubten: Cavendish sie als aus Phlogiston und Wasser, Bergman sie als aus Phlogiston als dem einen und Wärme als dem anderen in ihr enthaltenen wägbaren Bestandtheil zusammengesetzt ansah. Aber noch ganz andere Dinge wurden als das Phlogiston den Sinnen wahrnehmbar machend angesprochen: sehr verbreitet war die Ansicht, daß das Phlogiston an sich nichts Anderes als das Elementarfeuer, der Wärmestoff sei; Macquer hielt das Phlogiston für identisch mit dem Lichtstoff; Priestley sprach davon, die electrische Materie könne mit dem Phlogiston identisch sein. Und jede dieser Ansichten fand Widerspruch, sofern gerade Das, was der Eine als Phlogiston in der einfachsten Art der Erscheinung desselben betrachtete, von einem Anderen als etwas Zusammengesetztes, Phlogiston nur als einen Bestandtheil Enthaltendes angesehen wurde.

Hinsichtlich eines anderen wichtigen Punktes herrschte größere Uebereinstimmung. Dafür, daß das Phlogiston aus den es enthaltenden Körpern weggehe, wurde Etwas, in oder an was es treten könne, als nothwendig betrachtet. Luft, Salpeter, Salpetersäure, Braunstein galten als vorzugsweise geeignet, das Phlogiston aufzunehmen und es anderen Körpern zu entziehen; aber viele andere Substanzen wurden als gleichfalls mit dieser Fähigkeit begabt betrachtet: alle, welche mit Phlogiston Verbindung einzugehen im Stande seien. Uns kommt hier in Betracht, was man bezüglich der Wirkung der Luft in dieser Beziehung zu wissen glaubte. Bei Einzelnen noch, aber kaum bei Einem der bedeutenderen Vertreter der Chemie findet man die von Stahl und seinen nächsten Nachfolgern so bestimmt ausgesprochene Ansicht, daß für die Unterhaltung von Verbrennungserscheinungen Wasserdampf ebenso wie Luft wirken könne, oder sogar die Luft nur auf Grund ihres Gehaltes an Wasserdampf zur Unterhaltung von Verbrennungen fähig sei. Die Mitwirkung der Luft bei Verbrennungs- und Verkalkungsvorgängen war seit lange bekannt; die Volumverminderung derselben bei Verbrennungsvorgängen und daß eine begrenzte Luftmenge nur in begrenzter Weise die Verbrennung vor sich gehen zu lassen vermag, war im siebenzehnten Jahrhundert, und daß Dasselbe für die Verkalkung gilt, im achtzehnten Jahrhundert vor dem Sturze der Phlogistontheorie von Anhängern der letzteren bereits erkannt. Als Ursache für diese Erscheinung war während geraumer Zeit betrachtet, daß die Luft der Aufnahme von Phlogiston nur in begrenztem Maße fähig sei, und die Thatsache der Volumverminderung wurde lediglich constatirt. Aber gegen das Ende der Herrschaft der Phlogistontheorie kommen Ansichten, wie sie schon viel früher (vgl. S. 116) wirkungslos ausgesprochen worden waren, zur Geltung: nach der Entdeckung der s. g. dephlogistisirten Luft (1774) wird angenommen, daß bei der Veränderung der phlogistonhaltigen Körper durch Erhitzen bei Zutritt von Luft das Phlogiston an diesen Bestandtheil der letzteren: an die dephlogistisirte Luft trete, Etwas hervorbringend, was für sich

zum Vorscheine komme oder sich mit dem vorher in dem angewendeten Körper mit Phlogiston verbunden Gewesenen vereinige. Darin kamen, wie beträchtlich sie auch in der Auffassung von Einzelnheiten unter einander abwichen, die letzten bedeutenderen Anhänger der Phlogistontheorie überein.

Das Austreten des Phlogistons aus einem Körper ist im Allgemeinen von einem Freiwerden von Wärme begleitet; über die Ansichten, welche man bezüglich der letzteren hegte, habe ich hier kurz zu berichten. Wenige unter Denen, welche als letzte Bekenner der Phlogistontheorie uns hier in Betracht kommen, waren in dem Verständniß der Wärmeerscheinungen soweit vorgeschritten als Cavendish, der dieselben als lediglich auf der inneren Bewegung der kleinsten Theilchen beruhend ansah. Fast Allen galt die Wärme als etwas Materielles: ein Wärmestoff wurde angenommen, welchen Viele allerdings als gewichtlos oder so gut als gewichtlos betrachteten, Andere hingegen, wie früher Boyle, noch als mit einem wahrnehmbaren Gewichte begabt. Bergman z. B. glaubte ermittelt zu haben, daß die brennbare Luft (das Wasserstoffgas) in 100 Theilen 79 Phlogiston und 21 gebundenen Wärmestoff enthalte; die Gewichtsveränderungen, welche eine Substanz bei chemischen Veränderungen erleidet, konnten seiner Ansicht nach auch wesentlich auf der Menge des gebunden bleibenden oder des neuerdings gebundenen Wärmestoffes beruhen. Der Wärmestoff selbst, für welchen man wiederum ebenso wie für andere Substanzen eine Verwandtschaftstafel construirte, war nach der Meinung Einiger identisch mit der Elementar-Feuermaterie oder mit dem Phlogiston, nach Anderen davon verschieden; ich erinnere an die S. 78 ff. besprochene, von Bergman getheilte Ansicht Scheele's, daß Phlogiston und dephlogistisirte Luft oder ein Bestandtheil der letzteren die Wärme und das Licht zusammensetzen.

Darüber, auf was das Austreten des Phlogistons unter Feuererscheinung beruhe, waren die Ansichten auch getheilt. Viele hielten noch fest an der von Stahl aufgestellten Lehre, daß die Feuererscheinung durch eine besondere rasche wirbelnde Beweg

ung der Phlogistontheilchen bedingt sei, zu welcher die letzteren durch die Anwesenheit gewisser anderer Theilchen, namentlich aber auch von Luft oder etwas Aehnlichem befähigt werden. Nach Anderen war Feuererscheinung nur das, den Austritt des Phlogistons begleitende gleichzeitige Freiwerden von Wärmestoff und Lichtstoff, und diese beiden Stoffe wurden manchmal als besondere Zustandsarten Eines Elementes, manchmal als ganz verschiedene Stoffe, auch wohl (wie eben zu erinnern war) als Verbindungen aus denselben einfacheren Substanzen nach verschiedenen Verhältnissen betrachtet.

Mit der Anerkennung des Phlogistons in den durch Feuer veränderbaren Körpern und in solchen, die man aus anderen Gründen (der Verkalkbarkeit durch Säuren z. B.) als jenen analog zusammengesetzt betrachtete, verband sich, wie S. 118 f. nochmals erinnert wurde, die Vorstellung, daß man das zu jenen Körpern mit dem Phlogiston Vereinigte durch möglichst vollständiges Austreiben des ersteren Bestandtheiles zum Vorschein bringen könne. Etwas Phlogistonfreieres als die Vitriolsäure glaubte man nicht aus dem Schwefel, etwas Phlogistonfreieres als den schwarzen Kupferkalk (das Kupferoxyd) nicht aus dem Kupfer darstellen zu können; diese Substanzen galten als Das, was in dem Schwefel, in dem Kupfer mit Phlogiston vereinigt sei. Im Laufe der Zeit lernte man auch wohl aus Substanzen, die bis dahin als möglichst dephlogistisirte gegolten hatten, doch noch Phlogiston ausscheiden. Der metallische Arsenik galt als zusammengesetzt aus Phlogiston und weißem Arsenik (arseniger Säure), bis man den letzteren noch weiter, zu Arseniksäure, dephlogistisiren lernte, und die Arseniksäure galt dann als ein einfacherer Körper, welcher mit weniger Phlogiston den weißen Arsenik als intermediäre, mit mehr den metallischen Arsenik als gesättigte Verbindung bilde; ganz vergleichbar damit, wie man in späterer Zeit in Sauerstoffverbindungen des Urans und in solchen des Vanadins Körper als einfachere angenommen hat, welche nachher selbst noch als sauerstoffhaltig erkannt wurden,

zum Vorscheine komme oder sich mit dem vorher in dem angewendeten Körper mit Phlogiston verbunden-Gewesenen vereinige. Darin kamen, wie beträchtlich sie auch in der Auffassung von Einzelnheiten unter einander abwichen, die letzten bedeutenderen Anhänger der Phlogistontheorie überein.

Das Austreten des Phlogistons aus einem Körper ist im Allgemeinen von einem Freiwerden von Wärme begleitet; über die Ansichten, welche man bezüglich der letzteren hegte, habe ich hier kurz zu berichten. Wenige unter Denen, welche als letzte Bekenner der Phlogistontheorie uns hier in Betracht kommen, waren in dem Verständniß der Wärmeerscheinungen soweit vorgeschritten als Cavendish, der dieselben als lediglich auf der inneren Bewegung der kleinsten Theilchen beruhend ansah. Fast Allen galt die Wärme als etwas Materielles: ein Wärmestoff wurde angenommen, welchen Viele allerdings als gewichtlos oder so gut als gewichtlos betrachteten, Andere hingegen, wie früher Boyle, noch als mit einem wahrnehmbaren Gewichte begabt. Bergman z. B. glaubte ermittelt zu haben, daß die brennbare Luft (das Wasserstoffgas) in 100 Theilen 79 Phlogiston und 21 gebundenen Wärmestoff enthalte; die Gewichtsveränderungen, welche eine Substanz bei chemischen Veränderungen erleidet, konnten seiner Ansicht nach auch wesentlich auf der Menge des gebunden bleibenden oder des neuerdings gebundenen Wärmestoffes beruhen. Der Wärmestoff selbst, für welchen man wiederum ebenso wie für andere Substanzen eine Verwandtschaftstafel construirte, war nach der Meinung Einiger identisch mit der Elementar-Feuermaterie oder mit dem Phlogiston, nach Anderen davon verschieden; ich erinnere an die S. 78 ff. besprochene, von Bergman getheilte Ansicht Scheele's, daß Phlogiston und dephlogistisirte Luft oder ein Bestandtheil der letzteren die Wärme und das Licht zusammensetzen.

Darüber, auf was das Austreten des Phlogistons unter Feuererscheinung beruhe, waren die Ansichten auch getheilt. Viele hielten noch fest an der von Stahl aufgestellten Lehre, daß die Feuererscheinung durch eine besondere rasche wirbelnde Beweg-

ung der Phlogistontheilchen bedingt sei, zu welcher die letzteren durch die Anwesenheit gewisser anderer Theilchen, namentlich aber auch von Luft oder etwas Aehnlichem befähigt werden. Nach Anderen war Feuererscheinung nur das, den Austritt des Phlogistons begleitende gleichzeitige Freiwerden von Wärmestoff und Lichtstoff, und diese beiden Stoffe wurden manchmal als besondere Zustandsarten Eines Elementes, manchmal als ganz verschiedene Stoffe, auch wohl (wie eben zu erinnern war) als Verbindungen aus denselben einfacheren Substanzen nach verschiedenen Verhältnissen betrachtet.

Mit der Anerkennung des Phlogistons in den durch Feuer veränderbaren Körpern und in solchen, die man aus anderen Gründen (der Verkalkbarkeit durch Säuren z. B.) als jenen analog zusammengesetzt betrachtete, verband sich, wie S. 118 f. nochmals erinnert wurde, die Vorstellung, daß man das zu jenen Körpern mit dem Phlogiston Vereinigte durch möglichst vollständiges Austreiben des ersteren Bestandtheiles zum Vorschein bringen könne. Etwas Phlogistonfreieres als die Vitriolsäure glaubte man nicht aus dem Schwefel, etwas Phlogistonfreieres als den schwarzen Kupferkalk (das Kupferoxyd) nicht aus dem Kupfer darstellen zu können; diese Substanzen galten als Das, was in dem Schwefel, in dem Kupfer mit Phlogiston vereinigt sei. Im Laufe der Zeit lernte man auch wohl aus Substanzen, die bis dahin als möglichst dephlogistisirte gegolten hatten, doch noch Phlogiston ausscheiden. Der metallische Arsenik galt als zusammengesetzt aus Phlogiston und weißem Arsenik (arseniger Säure), bis man den letzteren noch weiter, zu Arseniksäure, dephlogistisiren lernte, und die Arseniksäure galt dann als ein einfacherer Körper, welcher mit weniger Phlogiston den weißen Arsenik als intermediäre, mit mehr den metallischen Arsenik als gesättigte Verbindung bilde; ganz vergleichbar damit, wie man in späterer Zeit in Sauerstoffverbindungen des Urans und in solchen des Vanadins Körper als einfachere angenommen hat, welche nachher selbst noch als sauerstoffhaltig erkannt wurden,

ſo daß die vorher als einfachere betrachteten Körper jetzt zu intermediären Verbindungen geworden ſind.

In der Erkenntniß, welche Körper zwiſchen anderen intermediär ſeien, und in welcher Reihenfolge, war die Chemie ſchon unter der Herrſchaft und unter dem Einfluſſe der Phlogiſtontheorie beträchtlich vorgedrungen; ich hatte bereits S. 50 daran zu erinnern, was ſie in dieſer Beziehung und in der Erkenntniß, welche Vorgänge analoge ſind, in jener Periode geleiſtet hat. Es waren Vorarbeiten von erheblichſter Wichtigkeit für die Durchführung des Lavoiſier'ſchen Syſtemes: Vorarbeiten, welche mehrfach ſich geradezu in das neue Syſtem überſetzen ließen, ſobald einmal nachgewieſen war, daß ein Weggang von Sauerſtoff (oder Vereinigung mit demſelben) da ſtatt hat, wo man vorher Vereinigung mit Phlogiſton (oder Weggang deſſelben) angenommen hatte, und daß in den Reihen zuſammengehöriger Körper derjenige, welcher als einfacher durch Verbindung mit einem zweiten nach verſchiedenen Verhältniſſen die anderen bildet, nicht an dem Ende der Reihe ſteht, an welchem ihn die Phlogiſtontheorie vermuthete, ſondern an dem entgegengeſetzten. Was ich meine, wird aus dem jetzt beſprochenen Beiſpiele des Arſeniks und der Säuren deſſelben, aus dem ſchon früher mehrfach erwähnten des Schwefels und der Säuren deſſelben deutlich; ich will nur noch zwei Beiſpiele zur Vervollſtändigung des hier Geſagten anführen. Scheele's Arbeiten über den Braunſtein und Gahn's ſich anſchließender Nachweis, daß derſelbe zu einem Metalle reducirt werden kann, ließen den Braunſtein (unſer Manganhyperoxyd) als einen einfacheren Körper betrachten, welcher durch Zutreten von Phlogiſton zu einer Subſtanz (Manganoxydul) werde, die der Vereinigung mit Säuren fähig ſei, und durch Verbindung mit noch mehr Phlogiſton zu einem Metalle (Mangan); Cavendiſh betrachtete auf Grund ſeiner Unterſuchungen die Salpeterſäure als einen einfacheren Körper, welcher durch ſucceſives Zutreten von Phlogiſton in phlogiſtiſirte Salpeterſäure (ſalpetrige Säure), dann in Salpetergas (Stickoxyd) und endlich in phlogiſtiſirte Luft (Stickſtoff) übergebe.

Mehrere Körper sind in dem Vorhergehenden als solche namhaft gemacht, von welchen man früher annahm, daß sie einfachere seien; derartige Körper wurden von den Bedeutendsten unter den letzten Vertretern der Phlogistontheorie als unzerlegbare betrachtet. Dem Glauben an eine beschränkte Anzahl wirklicher Elemente entgegen betonte namentlich Bergman, daß man hierüber nur Vermuthungen haben könne, in der Chemie aber nur dem durch die Erfahrung Festgestellten Geltung zuzugestehen sei. Sieht man zu, welche Körper bei ihm als unzerlegbare besprochen werden, so findet man als dahin gehörig das Phlogiston, das Wasser, die ganz reine (s. g. dephlogistisirte) Luft, die fixen Alkalien (das flüchtige Alkali wurde als zusammengesetzt, nämlich nachweisbar Phlogiston enthaltend betrachtet), die verschiedenen eigenthümlichen (bei ihm geradezu als primitive bezeichneten) Erden, die des Phlogistons so weit wie möglich beraubten Metallkalke und Metallsäuren, die möglichst dephlogistisirten anderen Säuren. Aber Viele hingen allerdings damals noch von früher her überkommenen Aussprüchen und unklaren Vorstellungen darüber an, daß zwischen den einzelnen Gliedern mehrerer unter den eben genannten Classen einfacherer Körper noch erkennbare Beziehungen obwalten. Die ältere, auch von Becher ausgesprochene Behauptung, daß die Metalle auch einen s. g. mercurialischen Grundbestandtheil als gemeinsamen enthalten, findet sich noch bei Macquer als etwas ganz Beachtenswerthes wenn auch nicht mit Sicherheit Erwiesenes behandelt, und eben so weit geht das Festhalten an der Ansicht, der erdige Bestandtheil in allen Metallen könne wohl an sich eine und dieselbe Grundsubstanz sein. Der Meinung, daß die verschiedenen Erden alle nur Abänderungen Einer Elementarerde seien, wurde S. 113 gedacht. Was Stahl darüber gelehrt hatte, daß alle s. g. Salze, die Säuren und die Alkalien, innige Verbindungen aus Erde und Wasser seien, findet auch noch Zustimmung, und wiederum sprach noch Macquer sich in diesem Sinne aus, und daß die Alkalien mehr Erde in ihrer Mischung enthalten, als die Säuren. Aber was die Säuren betrifft, so hat Becher's

und Stahl's Ansicht von Einer einfacheren derartigen Verbindung, deren Abänderungen in Folge des Zutretens noch anderer Substanzen in verschiedenen Verhältnissen die übrigen Säuren seien, und daß jene einfachere Verbindung oder Primitivsäure die Vitriolsäure sei, auch noch Anhänger. Nochmals ist Macquer zu nennen als einer der Bedeutendsten unter Denen, welche kurz vor dem Sturze der Phlogistontheorie es als wahrscheinlich betrachteten, die Salpetersäure sei nichts Anderes als Vitriolsäure verbunden mit Phlogiston in eigenthümlicher Weise durch einen Fäulnißvorgang; die Salzsäure solle (was jedoch noch nicht erwiesen sei) Becher's Ansicht gemäß eine Verbindung der Primitivsäure mit dem mercurialischen Grundbestandtheil sein; die Phosphorsäure sei mit großer Wahrscheinlichkeit eine Verbindung aus Salzsäure und Phlogiston; die Pflanzensäuren enthalten wahrscheinlich neben der Primitivsäure noch Oeliges (Phlogiston und Wasser) in inniger Vereinigung. Solche Ansichten vertrat noch Macquer in früheren seiner Schriften mit größerer Bestimmtheit, in späteren theilweise mit etwas mehr Zurückhaltung; aber auch Priestley sprach noch gläubig von der Vitriolsäure als der Primitivsäure, von der Umwandelbarkeit der Salzsäure in Salpetersäure und umgekehrt, und bei der Beschreibung seiner Versuche über die Luftart, welche er aus Flußspath und Vitriolsäure in Glasgefäßen entwickelte und als flußsaure Luft bezeichnete, betrachtete er es als erwiesen, daß dieselbe Vitriolsäure sei, vereinigt mit soviel Phlogiston, daß diese luftförmig werde, und außerdem noch mit einer gewissen Menge des erdigen Bestandtheiles des Flußspathes. — Daß solche Ansichten bei Männern wie die eben genannten noch in solcher Weise besprochen und theilweise wenigstens vertheidigt wurden, darf nicht vergessen werden, will man sich ein unparteiisches Urtheil über jene Zeit bilden; aber auch nicht, daß damals bereits unter den Anhängern der Phlogistontheorie Mehrere selbstständig den Unwerth derartiger allgemeinerer Vermuthungen erkannt und was sie zur Berichtigung einzelner hierhergehöriger irriger Behauptungen beigetragen haben.

Ich habe Dem, was im Vorhergehenden bezüglich der bis zu Lavoisier's Eingreifen in die Chemie erworbenen Kenntnisse und aufgestellten Ansichten berichtet wurde, noch Einiges hinzuzufügen, was mir von Erheblichkeit dafür zu sein scheint, eine richtige Vorstellung von der Entwickelungsstufe zu gewinnen, auf welche die Chemie in jener Zeit gekommen war.

Es ist charakteristisch, wie auseinandergehend damals noch bezüglich ganz allgemeiner und principiell wichtigster Fragen die Beantwortungen waren: ob dem Wärmestoff z. B. positive Schwere wie anderen Körpern, oder gar keine Schwere, oder negative Schwere zukomme; ob das Phlogiston im freien Zustande darstellbar sei oder nicht; u. A. Bei aller Zähigkeit in dem Festhalten an gewissen einmal ergriffenen Vorstellungen: z. B. daß ein und derselbe Grundbestandtheil in allen durch Feuer veränderbaren Körpern enthalten sei, war in Beziehung auf viele andere bedeutsame Punkte eine beträchtliche Verschiedenheit, ein rascher Wechsel der Ansichten vorausgegangen. Eine erheblichere Stetigkeit in der Bearbeitung theoretischer Aufgaben wird für damals noch vermißt. — Die Chemie beginnt kaum, aus einer Zeit herauszugehen, welche charakterisirt ist dadurch, daß die Erkenntniß eines bis dahin begangenen Irrthums in einen neuen Irrthum überschlagen läßt. Die Bekämpfung der Lehre, daß das Feuerbeständige in den Körpern so als Bestandtheil, als s.g. salziges Princip derselben präexistire, wie es nach der Einwirkung des Feuers zum Vorscheine kommt, hatte van Helmont, Boyle u. A. die Präexistenz der Alkalien in den Pflanzen bestreiten lassen. Den Glauben an die negative Schwere der Feuermaterie, und daß deßhalb nach dem Austreten der letzteren aus den Metallen der Rückstand, der Metallkalk, schwerer wiegen müsse, hatten Boyle, Becher u. A. mit der Behauptung bekämpft, daß im Gegentheile bei der Verkalkung wägbare Feuermaterie dem Metallkalke zutrete und für diesen die Gewichtsvermehrung verursache; und Kunckel, Stahl u. A. waren, indem sie sich gegen diesen letzteren Irrthum aussprachen, wieder in einen anderen gefallen: das Schwererwerden metallischer Substanzen bei der

Verkalkung beruhe darauf, daß dieselben dichter werden. Die richtigere Erkenntniß der Ursache dieser Erscheinung wird im Allgemeinen als erst durch Lavoisier veranlaßt betrachtet, und allerdings haben die Arbeiten des Letzteren auch für Solche, welche der Phlogistontheorie noch anhingen, zur Anerkennung beigetragen, daß der eine Bestandtheil der Luft, die s. g. dephlogistisirte Luft, diese Gewichtszunahme bewirke: zu der Vorstellung nämlich, daß diese Luftart zusammen mit dem vorerst aus den Metallen an sie getretenen Phlogiston sich mit Dem, was neben dem letzteren im Metall enthalten gewesen sei, zu dem wirklich darstellbaren Metallkalke vereinige. Aber es ist doch daran zu erinnern, daß bereits früher eine solche oder eine nahekommende Erklärung erfaßt war. Schon in der ersten Hälfte des siebenzehnten Jahrhunderts hatte in Frankreich Rey die Gewichtszunahme bei der Verkalkung auf Rechnung der dabei absorbirten Luft geschrieben, in der zweiten Hälfte desselben Jahrhunderts Mayow in England den activeren Theil der atmosphärischen Luft als diese Erscheinung bewirkend betrachtet (vgl. S. 116); und wie wirkungslos auch die Aufstellung dieser Ansichten im Allgemeinen geblieben war: um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts sprach doch wieder Pott in Deutschland mit Bestimmtheit davon, das Schwererwerden der Metalle bei der Verkalkung beruhe, wenn nicht darauf daß sie dabei dichter werden, auf dem Zutreten schwerer Lufttheilchen.

Die vor Lavoisier herrschend gewesenen Theorien zogen mehr die qualitativen als die quantitativen Vorgänge in Betracht; zunächst, und meistens ausschließlich, waren es die ersteren Erscheinungen, welche man zusammenzufassen und zu erklären suchte. Von den frühesten Zeiten an, für welche man das Vorhandensein chemischer Theorien kennt, bis nach der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts war Dies der Fall. Eigenschaften der Körper suchte man aus den Annahmen über die Zusammensetzung derselben zu erklären: durch die Hypothese eines schwefeligen und eines mercurialischen Bestandtheiles in den Metallen

während des Mittelalters, durch die Lehre von den s. g. allgemein verbreiteten chemischen Principien in späterer Zeit, durch die vom Phlogiston, durch die von der Feuermaterie als dem Träger der Kausticität in dem Aetzkalk und den ätzenden Alkalien, durch die von Einer Säure als einfachster, welche in allen Säuren als Ursache der gemeinsamen Eigenschaften derselben enthalten sei, u. s. w. Die Gewichtsverhältnisse wurden nur nebenbei in Betracht gezogen; aber doch wurde im Ganzen das Princip bereits anerkannt, daß das Schwererwerden einer Substanz bei chemischer Veränderung das Zutreten von Etwas zu ihr, das Leichterwerden derselben das Weggehen von Etwas von ihr anzeigt. Bestritten war die Gültigkeit dieses Principes allerdings von Denen, welche die Feuermaterie oder das Phlogiston als etwas absolut Leichtes, von der Erde weg Strebendes ansahen; aber diese Ansicht gehörte niemals zu den bei den Chemikern eigentlich herrschenden. Unklarheit und Verwirrung für die Anwendung dieses Princips war allerdings auch dadurch veranlaßt, wie Einige das Gewicht eines Körpers je nach dem Wechsel der Dichtigkeit desselben selbst für veränderlich hielten, Einzelne sogar es als durch Versuche festgestellt betrachteten, daß das Gewicht eines Körpers nach einer chemischen Veränderung desselben und dann bewirkter Zurückführung in den ursprünglichen Zustand ein anderes sein könne als vorher. Aber so gewiß alles Dieses in früherer Zeit und bis zu dem Sturze der Phlogistontheorie vorgekommen ist: im Ganzen war jenes Princip, dessen Geltendmachung gewöhnlich erst für eine spätere Zeit und speciell für Lavoisier beansprucht wird, schon viel früher erkannt und in Anwendung gebracht. Wie bestimmt hatte schon in der ersten Hälfte des siebenzehnten Jahrhunderts van Helmont hervorgehoben, daß Metalle nach dem Einführen in die verschiedenartigsten Verbindungen wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften und namentlich mit dem ursprünglichen Gewicht abgeschieden werden können, und daß Dieses auch für andere Körper, z. B. Kieselerde, gilt; wie bestimmt betrachtete in der zweiten Hälfte desselben Jahrhunderts Boyle das Schwerer-

werden eines Körpers bei chemiſcher Veränderung deſſelben als zuverläſſig beweiſend, daß hierbei dem Körper Etwas zutrete, und gerade die ſichere Ueberzeugung von der Richtigkeit dieſes Princips war es ja, welche ihn die Gewichtszunahme bei der Verkalkung von Metallen als auf dem Zutreten von Feuermaterie — als dem Einzigen, was nach ſeiner Anſicht bei den von ihm angeſtellten Verſuchen zutreten konnte — beruhend betrachten ließ. Welche Irrthümer um das Ende des ſiebenzehnten, im Anfange des achtzehnten Jahrhunderts in Beziehung auf quantitative Beſtimmungen begangen, in Erklärungen der quantitativen Verhältniſſe enthalten ſind: jenes Princip wird im Ganzen anerkannt, und weil Dies der Fall iſt, ſucht man Rechenſchaft für (nach damaliger Auffaſſung) ſcheinbar entgegenſtehende Thatſachen durch ſolche Behauptungen, daß das Gewicht eines Körpers auch von der Größe des durch ihn erfüllten Raumes abhänge, u. a., zu geben. Zu einer Zeit, wo die Phlogiſtontheorie noch gar nicht in Frage geſtellt war, geſchah Dies, z. B. bezüglich der Gewichtszunahme bei der Verkalkung von Metallen (vgl. S. 127 f.); aber namentlich iſt hier daran zu erinnern, wie ganz weſentlich die Berückſichtigung quantitativer Verhältniſſe und die Anerkennung des Princips, daß das Leichterwerden eines Körpers bei chemiſcher Veränderung deſſelben das Weggehen von Etwas und das Schwererwerden das Zutreten von Etwas anzeigt, Black ſchon damals richtig erkennen ließ, auf was der Unterſchied zwiſchen den ätzenden und den milden alkaliſchen Subſtanzen beruht (vgl. S. 58 f.). Und auch ſpätere hervorragende Vertheidiger der Phlogiſtontheorie haben die Gültigkeit dieſes Princips nicht mehr als in Frage kommend betrachtet. Niemand wird Cavendiſh, dieſen phyſikaliſch und mathematiſch ſo ausgebildeten Forſcher (er und Bergman beſaßen Kenntniſſe in der Mathematik, wie wohl nur höchſt wenige Chemiker vor und nach ihnen), Deſſen fähig halten, daß er bezweifelt habe, eine Verbindung wiege ſo viel als ihre Beſtandtheile zuſammengenommen; gerade das Gegentheil bezeugen ſeine auch ſeine früheſten Arbeiten. Bergman ſprach es beſtimmt

aus, die Zunahme des Gewichtes eines Körpers könne nicht anders aufgefaßt werden, als so, daß demselben etwas anderes Materielles zutrete; und wenn er den absoluten Phlogistongehalt der Holzkohle, den Gehalt an Wärmestoff in der brennbaren Luft u. A. angeben zu können glaubte, so stützte er sich gerade darauf, daß ein Körper so viel wiegen müsse, als seine Bestandtheile zusammengenommen: Das, was ihm von dem Gewicht eines der genannten Körper bei seinen unrichtigen Ermittelungen Dessen, was sonst noch darin enthalten sei, ungedeckt blieb, betrachtete er als das Gewicht jener sonst noch darin angenommenen Bestandtheile ausdrückend; in Anerkennung und Anwendung der so eben hervorgehobenen Wahrheit glaubte er in einem Falle den Gehalt an Phlogiston, in einem anderen den an Wärmestoff aus der Differenz (dem Deficit) erschließen zu können.

In welchen Beziehungen die Gewichte von Verbindungen und die ihrer Bestandtheile stehen, war also unter der Herrschaft der Phlogistontheorie bereits erkannt. Die Anwendung dieser Erkenntniß führte, je nach der Genauigkeit der zu Grunde gelegten experimentalen Bestimmungen, bald zu richtigeren, bald zu irrigen Folgerungen über die Zusammensetzung gewisser Körper; zu einer Prüfung und Berichtigung der von Stahl aufgestellten Lehren über die Verbrennung und Verkalkung auf Grund dieser Erkenntniß war man in der von uns bisher betrachteten Zeit allerdings noch nicht gekommen. Aber daß die letzten Anhänger der Phlogistontheorie der Erfassung quantitativer Vorgänge keineswegs unzugänglich waren, zeigt uns außer dem schon in Erinnerung Gebrachten auch noch, daß hierauf Bezügliches von solcher Wichtigkeit, wie die Constanz der Aequivalenzverhältnisse verschiedener Säuren oder verschiedener Basen, durch Forscher aufgefunden worden ist, welche von der Wahrheit jener Theorie noch ganz überzeugt waren. Speciellere Angaben hierüber verschiebe ich indessen besser bis dahin, wo ich über die Erkenntniß der Regelmäßigkeiten zu berichten habe,

welche die Zuſammenſetzungsverhältniſſe chemiſcher Verbindungen beherrſchen.

Die vorhergehende Zuſammenſtellung läßt erſehen, was die Chemie in der Entwickelung, zu welcher ſie bis vor dem Sturze der Phlogiſtontheorie gekommen war, an Kenntniſſen beſaß, an Irrthümern feſthielt. Ich denke nicht, daß noch eine Hervorhebung einzelner Punkte nöthig wäre, darüber urtheilen zu laſſen, ob die Chemie ſchon damals als Wiſſenſchaft aufgefaßt, wiſſenſchaftlich betrieben wurde *). Dafür, daß man ſich hierüber be-

*) Aber nicht verſagen kann ich mir, das Urtheil hierher zu ſetzen, welches Berthollet in ſeiner Statique chimique (T. II, Paris 1803, p. 19 s.) bezüglich der Zeit fällte, die Lavoiſiers Eingreifen in die Chemie vorausging; er gedenkt dabei auch einzelner franzöſiſcher Chemiker, deren frühere Arbeiten noch unter Anerkennung der Phlogiſtontheorie ausgeführt waren, von ſeinen eigenen, ſelbſt ſo bedeutenden Leiſtungen aus dieſer Zeit ſchweigend. C'était une époque heureuse pour la chimie, ſagte Berthollet, que celle où Black venait de jeter les fondements de la théorie de la chaleur; où Priestley découvrait par des procédés nouveaux, un grand nombre de substances négligées jusque-là; où Cavendish alliait aux recherches les plus délicates de la chimie l'application d'une physique lumineuse; où Bergman ordonnait tous les procédés qui servent à diriger l'action chimique, et à en classer les effets; où Scheele découvrait des terres, des métaux, des acides, des combinaisons; où Guyton établissait une communication entre toutes les opinions, et les balançait; où Fourcroy commençait à proclamer avec éclat les découvertes rapides auxquelles il contribuait. Tout-à-coup les expériences de Lavoisier dévoilèrent une grande partie des phénomènes que les chimistes étaient obligés de laisser sans explication, ou dont ils ne donnaient qu'une interprétation incomplète, au moyen d'une supposition idéale à laquelle ils prêtaient l'importance de la réalité, et lui assurèrent la première place parmi les chimistes français. Sollte der Vorwurf unzureichender Sachkenntniß an

jahend ausspreche, sind in dem Vorstehenden wohl hinreichende Gründe enthalten, und es läßt auch wohl ersehen, wie viel schon vor Lavoisier richtig erkannt war, wie viel auch von allgemeineren Lehren bereits so ausgebildet war, daß es in die der Chemie durch Lavoisier gegebene Gestaltung, immer noch wichtige Grundlagen dieser Wissenschaft ausmachend, übergehen konnte und in ihr zunächst fortbauerte: mehr, als häufig angenommen wird. Die Chemie als Wissenschaft datirt nicht erst seit Lavoisier, wenn Dieser auch für fundamentale Fragen die bis dahin gegebenen Antworten als irrige nachwies und andere zur Anerkennung brachte, und wenn er auch einer anderen Forschungsweise, als die bis dahin vorzugsweise benützte war, Geltung verschaffte. Die Aufgabe der Chemie blieb unverändert, wie sie schon früher erfaßt war; aber die Mittel, diese Aufgabe zu lösen, wurden durch Lavoisier vervollkommnet und eine neue Lehre, die Zusammensetzung der verschiedenen Körper und die Deutung der wichtigsten Vorgänge betreffend, wurde durch ihn eingeführt. Eine Umgestaltung der Ansichten wurde durch Lavoisier innerhalb einer bereits bestehenden Wissenschaft bewirkt; diese Wissenschaft selbst aber wurde nicht erst durch diese Umgestaltung begründet, so wenig wie ein Staat erst mit einer Revolution, die auf dem vorher bereits geeinten Gebiete neue Grundsätze zur Geltung bringt und die Staatsform sich ändern läßt, seine Existenz beginnt. — Wie die Umwälzung in unserer Wissenschaft sich vollzog und die letztere in eine neue Zeit eingeleitet wurde, haben wir jetzt zu betrachten.

Berthollet zu richten sein, wenn Dieser von der Zeit, in welcher Lavoisier's Einfluß sich noch nicht geltend gemacht hatte, mehr rühmte, als es in neuerer Zeit im Anschluß an die Behauptung, daß die Chemie als Wissenschaft erst durch Lavoisier begründet worden sei, geschehen ist?

Die Reform der Chemie durch Lavoisier.

Was die Phlogistontheorie überhaupt der Chemie leisten konnte, hatte sie gegen den Beginn des letzten Viertels des vorigen Jahrhunderts erfüllt. Sehr gering hat man, was sie unserer Wissenschaft genützt habe, oft angeschlagen; daß sie aufgestellt wurde und längere Zeit herrschend war, ist von Vielen als ein Hinderniß für die Ausbildung der Chemie, nicht als eine Stufe des Vorschreitens bezeichnend betrachtet worden. Ob für die Entwickelung der Chemie der Durchgang durch eine solche Art der Zusammenfassung und Deutung von Thatsachen, wie sie diese Theorie gegeben hat, eine Nothwendigkeit gewesen sei oder eine Verirrung, läßt sich schwer entscheiden; das Erstere läßt sich nicht geradezu daraus schließen, wie der Entwickelungsgang in Wirklichkeit war, und das Letztere nicht durch Construction darthun, wie die Chemie in Verfolgung einer anderen Richtung früher auf eine Stufe habe gelangen können, auf welche sie sich erst später erhoben hat. Eher verdient vielleicht Beachtung, daß die vorzugsweise Berücksichtigung qualitativer Vorgänge, wie sie gerade in der Phlogistontheorie ihren Ausdruck fand, Dem habe vorausgehen müssen, daß auch die quantitativen Verhältnisse mit in Betracht gezogen werden konnten. Aber namentlich darf man für die Beurtheilung der Phlogistontheorie und wie sie auf die Förderung unserer Wissenschaft eingewirkt hat, nicht lediglich die Irrthümer der Zeit, wo diese Theorie Geltung hatte, der besseren Erkenntniß der späteren Zeit gegenüber stellen, sondern

auch an Das hat man zu denken, was jene Zeit, unter dem Einflusse der in ihr herrschenden Theorie, der wiederum ihr vorausgegangenen gegenüber an Fortschritten aufzuweisen hat.

Die Phlogistontheorie hatte in dem Anfange des vorigen Jahrhunderts, bei ungenügender Begründung und trotz aller Irrthümer welche sie einschloß, Erhebliches geleistet. Wie Dies auch für später aufgestellte und zu Ansehen gekommene Theorien der Fall war, selbst für jetzt noch leitende der Fall ist, stützte sie sich weniger auf einen strengen Beweis des ihr zu Grunde Liegenden als darauf, daß das Zugeständniß ihrer Behauptungen Uebersicht über viele Thatsachen, Zusammenfassung derselben in Form einer einfachen Erklärung, Voraussicht neuer Thatsachen gewährte. Aber Thatsachen von ganz anderer Ordnung als die, von welchen bei der Aufstellung der Phlogistontheorie ausgegangen war, traten später stärker hervor oder wurden dann gefunden, und vergeblich mühte man sich ab, auch für sie die Vorstellungen der älteren Lehre in befriedigender Weise in Anwendung zu bringen. Die Phlogistontheorie war schon um 1770 etwa unzureichend geworden, das während ihrer Herrschaft Erkannte zusammenzufassen und consequent zu deuten; und den in den nächstfolgenden Jahren selbst von ihren Anhängern ausgeführten Arbeiten gegenüber erwies sie sich noch mehr als unzulänglich. Das bezeugt die Uneinigkeit der Vertreter dieser Theorie zu jener Zeit, wie gewisse neu entdeckte Thatsachen in Uebereinstimmung mit derselben aufzufassen und zu erklären seien; das beweist, wie ganz anders im Vergleiche zu früher sich die Darlegung dieser Lehre gestaltet hatte. Stahl konnte noch seine Phlogistontheorie unter steter Anlehnung an Thatsachen, gleichsam aus denselben entwickeln: die Thatsachen in den Vordergrund stellen und aus ihnen jene Theorie in einfacherer Weise folgern. Für die Späteren war die Sache anders geworden; sie mußten durch die Theorie vorerst dafür befangen machen, daß man im Glauben an sie die Thatsachen kennen lerne und die von ihr gegebenen Deutungen acceptire; dem Unterricht in der Chemie, wie er ihn vorfand: wie derselbe in den Vorlesungen,

durch die Lehrbücher gegeben wurde, machte Lavoisier*) mit Recht den Vorwurf, daß vor dem Bekanntmachen mit Thatsachen schon allgemeine Lehren über die Grundstoffe u. A. gegeben werden, deren Verständniß die Bekanntschaft mit den Thatsachen voraussetzt (was allerdings, aber ohne daß jener Vorwurf dadurch entkräftet würde, in ähnlicher Weise auch noch in neuerer Zeit vorkommt). — Die späteren Anhänger der Phlogistontheorie erkannten allerdings nicht, daß diese nicht mehr genügte; immer noch glaubten sie an die von Becher und Stahl eingeschlagene Betrachtungsweise als an diejenige, mit welcher sich alles in der Chemie zu Findende in Uebereinstimmung müsse bringen lassen. Einem alternden Manne war das phlogistische System gegen das Ende seines Bestehens vergleichbar geworden, welcher vorzugsweise auf Das blickt und nur Das als maßgebend betrachtet, was er selbst in seiner besten Zeit gearbeitet hat, alles zu seiner Kenntniß kommende Neue den Lehren und Auffassungen anzupassen sucht, die er sich damals ausgebildet und seitdem für wahr gehalten hat, und alles Das für weniger erheblich hält, was mit jenen Auffassungen unverträglich ist.

Materialien, welche zu einer Umgestaltung des chemischen Lehrgebäudes Veranlassung hätten geben können, lagen schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts vor und mehrten sich in den folgenden Decennien; die Forschungsweise, welche Black zu einer berichtigten Erkenntniß der Beziehung zwischen den ätzenden und den milden alkalischen Substanzen geführt hatte, würde, wenn auf die Betrachtung der Beziehung zwischen den Metallen und den Metallkalken angewendet, auch für diese eine Widerlegung des bis dahin für wahr Gehaltenen ergeben haben. Aber an eine ernstliche Prüfung der einmal zur Geltung gekommenen Lehre über das Phlogiston und die Vorgänge, bei welchen man ihm eine Rolle zutheilte, dachten die bedeutendsten Repräsentanten der Chemie im dritten Viertel des vorigen Jahrhunderts

*) In der Vorrede zu seinem Traité de chimie.

nicht; sie waren von dem herrschenden Dogma befangen. Die Beseitigung des letzteren erfolgte auch nicht durch allmälige Berichtigung, so daß die Arbeiten mehrerer auf einander folgender Chemiker stufenweise zu derselben geführt hätten, sondern innerhalb kürzerer Zeit durch einen, in dem Verlauf eines Jahrzehntes etwa durch besseres Beachten früher schon bemerkter Thatsachen und das Hinzukommen verschiedener wichtiger Entdeckungen vorbereiteten Angriff auf dasselbe, dessen siegreiche Durchführung eine Umgestaltung des ganzen chemischen Systemes zur Folge hatte. Davon, daß für die Chemie eine Revolution nothwendig sei, hatte man schon früher gesprochen, aber in ganz anderer Richtung hatte man diese erwartet. Um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts findet man bei Solchen, welche eine Gleichstellung der Chemie mit anderen Zweigen der Naturwissenschaft noch vermißten, die Hoffnung geäußert, daß die bis dahin von der Physik gegenüber der Chemie beanspruchte Superiorität zurückgewiesen und das Verhältniß umgekehrt werden möge; für eine Revolution, welche Dies bewirke, müsse ein dazu ganz besonders begabter Mann erstehen*). Die Revolution kam, aber innerhalb der Chemie selbst; für Lavoisier, welcher sie durchführte, trifft Manches von Dem zu, was früher als Er-

*) In dem Artikel Chymie in der von Diderot und d'Alembert herausgegebenen Encyclopédie klagte Venel darüber, daß so häufig noch mißverstanden und unterschätzt werde, was die Chemie leisten solle und könne, und äußerte er sich über die Schwierigkeiten, welche der Berichtigung solcher irriger Ansichten im Wege stehen. Il est clair, sagte er da, que la révolution qui placeroit la chymie dans le rang qu'elle mérite, qui la mettroit au moins à côté de la physique calculée: que cette révolution, dis-je, ne peut être opérée que par un chymiste habile, enthousiaste et hardi, qui se trouvant dans une position favorable, et profitant habilement de quelques circonstances heureuses, sauroit réveiller l'attention des savans, d'abord par une ostentation bruyante, par un ton décidé et affirmatif, et ensuite par des raisons, si les premières armes avoient entamé le préjugé. Dieser neue Paracelsus habe zu behaupten: alle Irrthümer, welche die Physik verunstalten, kommen davon, daß die Physiker von der eigentlichen Grundlage der Physik: der Chemie, Nichts verstehen.

folg sichernd betrachtet worden war, aber mit Fähigkeiten war er auch ausgerüstet, welche weit über die vorher für erforderlich gehaltenen hinausgingen.

Lavoisier (1743—1794), dessen Frankreich mit Recht als eines seiner größten Forscher sich rühmt, hatte für seine wissenschaftliche Thätigkeit eine breite Basis gelegt. Mit verschiedenen Zweigen der Naturwissenschaft hat er sich beschäftigt: außer mit Chemie in jüngeren Jahren namentlich mit Botanik, Mineralogie, Astronomie; mit mathematischen Kenntnissen ausgerüstet trat er der Physik nicht nur näher, als die Meisten unter den Chemikern jener Zeit, sondern in einzelnen Theilen der Physik hat er als selbstständiger Förderer gewirkt. Aber namentlich für die Entscheidung chemischer Fragen brachte er Methoden und Hülfsmittel in Anwendung, welche, jetzt der Chemie als ganz zugehörig betrachtet, doch damals fast mehr als physikalische angesehen wurden. Charakteristisch ist allerdings, wie er öfters die Beantwortung einer chemischen Aufgabe auf die Feststellung einer physikalischen Eigenschaft zurückzuführen suchte: frühe schon z. B. die Bestimmung des Gehaltes der Lösung eines Salzes o. A. an dem letzteren auf die des specifischen Gewichtes der Flüssigkeit; einflußreicher aber war noch, wie er Bestimmungen, welche die meisten Chemiker der damaligen Zeit den Physikern überließen: genauere Wägungen und Messungen, in der Chemie selbst zu Ausgangspunkten für Schlußfolgerungen zu machen wußte, welche die Grundlehren der letzteren Wissenschaft betreffen: die Erkenntniß der chemisch einfachsten Körper und der Art, wie die übrigen aus den ersteren zusammengesetzt sind. Wohl hatten schon vor Lavoisier Viele unter den Chemikern Gewichtsbestimmungen, Viele auch Volumbestimmungen bei der Untersuchung gasförmiger Substanzen vorgenommen, aber Keiner — auch Cavendish nicht, welcher derartige Versuche mit einer für seine Zeit so hoch anzuschlagenden Genauigkeit auszuführen wußte — hat die in dieser Richtung zu

erhaltenden Resultate als solche erkannt und benutzt, welche zunächst die Stahl'sche Lehre entbehrlich machen und dann zur völligen Verwerfung derselben hindrängen.

Der physikalische Charakter, wenn ich mich so ausdrücken darf, der chemischen Untersuchungen Lavoisier's hebt die letzteren wesentlich vor denen weitaus der Meisten, die zu jener Zeit auf dem Gebiete der Chemie forschten, hervor. Unter den Letzteren waren hingegen Viele, deren Kenntnisse innerhalb gewisser Theile der Chemie die Lavoisier's überwogen. Dieser war in der Schule G. F. Rouelle's gebildet, eines verdienstvollen Chemikers und damals in Frankreich hochgeschätzten Lehrers unserer Wissenschaft. In der analytischen Chemie war man indessen zu jener Zeit in Frankreich nicht so weit vorgeschritten, als in anderen Ländern: als in Deutschland namentlich, wo Marggraf bereits die verschiedenen Säuren und Basen, selbst wenn sie nur in geringen Mengen vorhanden waren, mit großer Geschicklichkeit zu erkennen wußte. Daran wird man erinnert, wenn man in Lavoisier's früheren Arbeiten befremdende Angaben darüber z. B. findet, wie äußerst einfach, nur Ein Salz enthaltend, gewisse Mineralwasser zusammengesetzt seien, in welchen noch Anderes gelöst ist, was schon damals hätte nachgewiesen werden können, oder über die Bildung von Vitriolsäure (Schwefelsäure) bei der Verbrennung des Schwefels, u. A. Aber es wäre kleinlich, auf die Begehung solcher Irrthümer bei der Betrachtung eines Mannes Gewicht legen zu wollen, welcher für die Erkenntniß der Zusammensetzung der Körper so Eminentes geleistet hat: Umfassenderes als alle seine Zeitgenossen, wenn auch unter diesen Mehrere, namentlich Bergman und Scheele, mit den Hülfsmitteln der analytischen Chemie, was den Nachweis und die Unterscheidung einzelner Substanzen betrifft, sich vertrauter gezeigt haben. Jede Vergleichung wird indessen hier schwierig, sofern die Richtungen, in deren Verfolgung sich die Letztgenannten ausgezeichnet haben, nicht von Lavoisier in der Absicht selbstständigen Forschens eingeschlagen wurden, welcher seinerseits in ganz anderer Weise, über die

Hindernisse hinaus, welche eine weniger genügende Bekanntschaft mit gewissen Einzelnheiten Anderen hätte bereiten können, die Chemie vorwärts gebracht hat.

Lavoisier hat ein neues chemisches System innerhalb verhältnißmäßig kurzer Zeit zur Geltung gebracht durch eine Reihe eigener, in der Erkenntniß neuer Wahrheiten, in Sicherheit bezüglich der Darlegung derselben stetig vorschreitender Untersuchungen, und durch richtige Benutzung der von Anderen zu jener Zeit erhaltenen Resultate, welche er vielfach besser zu deuten wußte, als Die, welche sie gefunden hatten. Sehr wichtige Thatsachen, welche wesentlichste Materialien zu der Errichtung des Lavoisier'schen Systemes abgaben, wurden durch Andere entdeckt: wiederholt gerade zu der Zeit, wo Lavoisier ihrer zur Weiterführung der begonnenen Reform der Chemie bedurfte. Ich erinnere daran, daß Bayen 1774 die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Reducirbarkeit des s. g. Quecksilberkalkes ohne Zusatz einer als phlogistonhaltig betrachteten Substanz lenkte, daß Priestley in demselben Jahre das Sauerstoffgas entdeckte und Cavendish 1781 die Thatsache (daß Wasser das Product der Verbrennung des jetzt als Wasserstoff bezeichneten Gases ist), welche die Grundlage der Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers abgab. Was Lavoisier solchen Entdeckungen Anderer für die Durchführung seines Systemes verdankte, ist oft unterschätzt, manchmal überschätzt worden. Wichtige Theile der Lehre, die er aufstellte und ausbildete, waren es allerdings, welche ihm durch diese Thatsachen bekannt wurden; theilweise die von Lavoisier selbst bis dahin vergeblich gesuchten Antworten auf gewisse Fragen. Wohl kann man es als wahrscheinlich betrachten, daß sein Scharfsinn, sein methodisches Forschen ihn dieselben Thatsachen auch noch hätte finden lassen; indessen läßt sich auch andererseits sagen, zu der Zeit, wo Lavoisier arbeitete, sei die Phlogistontheorie für die Erklärung der unabhängig von ihm entdeckten Thatsachen bereits so unzureichend geworden, daß sie der Beseitigung doch wohl nicht entgangen wäre. Solche Vermuthungen schmälern nicht das Verdienst Anderer, nicht das

Lavoisier's; aber die erstere Betrachtung kann leider Lavoisier nicht gegen den Vorwurf entschuldigen, daß er ihm bekannt gewordene Entdeckungen Anderer als von ihm selbstständig gemachte sich anzueignen gesucht hat*). — Welche Wichtigkeit

*) Das ist eine Trübung an dem wissenschaftlichen Charakter dieses großen Mannes, welche keine oratorische Schönfärberei, wie diese auch versucht worden ist, wegzuschaffen vermocht hat. Es handelt sich hier nicht einfach um Prioritätsstreitigkeiten im gewöhnlichen Sinne: ob Lavoisier oder ein Anderer Etwas früher entdeckt habe, sondern darum, ob Lavoisier Das, was ihm von Entdeckungen Anderer bekannt geworden war, benützt und verschwiegen oder so gedreht habe, daß ihm die Priorität oder doch die Selbstständigkeit der Entdeckung zuzuerkennen wäre. Leider kann man sich der Ueberzeugung nicht verschließen, daß Lavoisier in einer Anzahl von Fällen den Grundsätzen nicht treu geblieben ist, welche er selbst bezüglich der Wahrung Dessen, was Anderen angehört, ausgesprochen hatte (Il m'importe — schrieb er im Dezember 1771 bei der nachträglichen Mittheilung der Versuche eines Anderen über einen von ihm behandelten Gegenstand — que le Public soit convaincu, le plutôt possible, que je n'ai point l'intention de m'approprier le travail d'autrui; et je suis convaincu que la délicatesse en Littérature et en Physique n'est pas moins essentielle qu'en Morale; Journal de Physique, T. IV, p. 452). Lavoisier's Anhänger selbst haben sich bezüglich der wichtigsten Fälle dieser Art in einer Weise ausgesprochen, die ganz bezeichnend ist. Lavoisier, welcher 1774 in seinem Hause von Priestley mit der Entdeckung des später als Sauerstoff benannten Gases bekannt gemacht worden war, hat nachher, ohne den Letzteren zu nennen, die Entdeckung dieses Gases beschrieben und sie als selbstständig gemacht auch später noch beansprucht (vgl. außer dem in dem Folgenden Berichteten auch meine Geschichte der Chemie, III. Theil, S. 204 f.); Berthollet (Statique chimique, T. I, p. 6) nannte Priestley, und nur Diesen, als Entdecker des Sauerstoffs, und Lavoisier als Den, welcher sofort erkannt habe, in welche Verbindungen dieser Körper eingeht. Lavoisier hat in der Abhandlung über das Wasser als einen zusammengesetzten Körper, welche in die 1784 veröffentlichten Memoiren der Pariser Akademie für 1781 aufgenommen ist (Oeuvres, T. II, p. 334 ss.), seinen 1783 gemeinsam mit Laplace zum Zwecke der Ermittelung, was bei der Verbrennung der brennbaren Luft (des Wasserstoffgases) resultire, ausgeführten Versuch als einen selbstständig geplanten beschrieben und beiläufig bemerkt, von einem der Zuschauer bei demselben, Blagden, hätten sie erfahren, daß Cavendish bereits bei Versuchen, diese Luftart in geschlossenen Gefäßen zu verbrennen, eine

sier im Vereine mit den Ergebnissen seiner eigenen Arbeiten gefügt. Mag man auch sagen, daß die Methode, welche Lavoisier zu der Berichtigung der Ansichten über die Verbrennung und damit zu der Umgestaltung des chemischen Systemes führte, die bereits für die bessere Erkenntniß eines anderen Gegenstandes von Black (vgl. S. 59 f.) benutzt gewesene war, daß nicht Lavoisier zuerst die Unzulänglichkeit früherer Versuche und Erklärungen eingesehen habe, daß Ansichten, wie er selbst sie im Beginne seiner reformatorischen Thätigkeit gehegt, schon vor ihm ausgesprochen worden waren und daß der Erfolg dieser Thätigkeit großentheils auf der Kenntniß von Thatsachen beruhte, die von Anderen entdeckt wurden: kein Anderer als Lavoisier hatte doch damals sich soviel Unabhängigkeit gewahrt, einzusehen, daß die Verbrennungs- und Verkalkungsvorgänge ohne Annahme des Phlogistons erklärt werden können, und zugleich die Befähigung, stufenweise zu einer besseren und dann vollständigen Erklärung zu gelangen; kein Anderer war damals, welcher die zu jener Zeit gemachten Entdeckungen so richtig zu deuten*), so sie

ungen der Metalle unter einander enthalten den Beweis dafür, zugleich mit dem Vorwurf, daß kaum Einer der hier zugleich mit Bergman genannten Chemiker über das Wesen der Verkaltung eine richtigere Vorstellung gehabt habe), aber wo er 1789 in seinem Traité de chimie darlegt, daß die Metalle sich nicht als solche sondern nur oxydirt mit Säuren vereinigen und durch diese gelöst werden, wobei eine Zersetzung der Säure oder des Wassers statt habe, erwähnt er zwar Bergman's, jedoch nur um zu sagen, daß diese einfache Wahrnehmung selbst diesem berühmten Chemiker entgangen sei. — Gewiß, was Lavoisier in der hier besprochenen Beziehung zur Last fällt, haben auch Andere verschuldet: vor ihm und nach ihm, wie denn noch die neuere Zeit der Beispiele nicht ermangelt, daß die Verdienste Anderer geflissentlich verkleinert werden; aber bei einem Manne von Lavoisier's wissenschaftlicher Größe tritt diese Art des Verfahrens doppelt bemerklich und doppelt betrübend hervor.

*) In ausgedehnterer Weise gilt für Lavoisier, was er in einem einzelnen Falle ausgesprochen hat, nach der Erwähnung, daß vielleicht alle hier von ihm in Betracht gezogenen Versuche von Priestley [...]rucht werden könnten (in der Abhandlung über das Vorhandensein

der neueren Chemie abgebend, wie man Dies wohl manchmal behauptet hat, sondern sie wurden zu demselben erst durch Lavoi-

---

handlung, wie sie 1768 gedruckt wurde) gedachte Lavoisier dieser Arbeit Marggraf's als einer ihm nachträglich bekannt gewordenen. In seinen Opuscules physiques et chymiques hat Lavoisier 1774 bei der Darlegung Dessen, was über die Beziehung der milden alkalischen Substanzen zu den ätzenden gearbeitet war, die Leistungen Black's zu wenig, die der Vertheidiger der früheren Irrlehre (vgl. S. 57 f.) über Verdienst gewürdigt, um dann zu einer selbstständigen, mit der Ansicht Black's übereinstimmenden Entscheidung zu gelangen. Was die von Bayen 1774 über die Reducirbarkeit des Quecksilberkalkes ohne Zusatz einer s. g. phlogistonhaltigen Substanz veröffentlichten Untersuchungen an Anhaltspunkten für das Vorschreiten Lavoisier's in der Erkenntniß der Beziehung der Metallkalke zu den Metallen geboten haben (daß diese Anhaltspunkte erhebliche waren, geht aus dem im Folgenden zu gebenden Berichte hervor), ist von Lavoisier niemals so, wie es sich gebührte, anerkannt worden; wie bitter ist der Vorwurf, welchen Delametherie (1809; Journal de physique, T. LXIX, p. 63) gegen Lavoisier erhoben hat: Lavoisier voulant s'approprier la découverte de Bayen (parce qu'il n'étoit pas de l'Académie) sur la revivification du *précipité rouge*, ou oxide de mercure, sans addition de matière charbonneuse, et ce qu'il disoit contre la doctrine du phlogistique, celle de Cavendish sur la composition de l'eau, ne parla jamais de ces belles expériences. Je réclamai pour eux: il ne me l'a jamais pardonné. — Wie Lavoisier den Arbeiten Früherer, sofern sie die von ihm erhaltenen Resultate bereits ergeben hatten, Anerkennung versagt habe, ist hart beurtheilt worden, und Mißtrauen ist geäußert worden selbst in einzelnen Fällen, welche in ähnlicher Weise bei Anderen vorgekommen wohl kaum dazu Veranlassung gegeben hätten. Läßt man gerne, wo Dies nur angeht, die Möglichkeit günstigerer Deutung gelten — und für mehrere der letzterwähnten Fälle kann man es —, so ist diese doch für die Beanspruchung anderer und wichtigerer Entdeckungen Seitens Lavoisier's abgeschnitten. Es ist geradezu peinlich, zu sehen. wie Lavoisier öfters auch da, wo ihm die Verdienste Anderer ganz gut bekannt sind, einer Anerkennung derselben entgegentritt Bergman hatte z. B. 1780 es klar eingesehen und ausgesprochen, daß die Metalle nicht als solche sondern nur verkalkt (was er als auf Weggang des Phlogistons aus den Metallen beruhend betrachtete) sich mit Säuren vereinigen und durch diese gelöst werden; Lavoisier war damit, wie Bergman diese Einsicht erfaßt und benutzt hatte, bekannt (seine bis zu 1785 veröffentlichten Abhandlungen über die Lösung der Metalle in den Säuren und über die Fäll-

sier im Vereine mit den Ergebnissen seiner eigenen Arbeiten gefügt. Mag man auch sagen, daß die Methode, welche Lavoisier zu der Berichtigung der Ansichten über die Verbrennung und damit zu der Umgestaltung des chemischen Systemes führte, die bereits für die bessere Erkenntniß eines anderen Gegenstandes von Black (vgl. S. 59 f.) benutzt gewesene war, daß nicht Lavoisier zuerst die Unzulänglichkeit früherer Versuche und Erklärungen eingesehen habe, daß Ansichten, wie er selbst sie im Beginne seiner reformatorischen Thätigkeit gehegt, schon vor ihm ausgesprochen worden waren und daß der Erfolg dieser Thätigkeit großentheils auf der Kenntniß von Thatsachen beruhte, die von Anderen entdeckt wurden: kein Anderer als Lavoisier hatte doch damals sich soviel Unabhängigkeit gewahrt, einzusehen, daß die Verbrennungs- und Verkalkungsvorgänge ohne Annahme des Phlogistons erklärt werden können, und zugleich die Befähigung, stufenweise zu einer besseren und dann vollständigen Erklärung zu gelangen; kein Anderer war damals, welcher die zu jener Zeit gemachten Entdeckungen so richtig zu deuten*), so sie

ungen der Metalle unter einander enthalten den Beweis dafür, zugleich mit dem Vorwurf, daß kaum Einer der hier zugleich mit Bergman genannten Chemiker über das Wesen der Verkalkung eine richtigere Vorstellung gehabt habe), aber wo er 1789 in seinem Traité de chimie darlegt, daß die Metalle sich nicht als solche sondern nur oxydirt mit Säuren vereinigen und durch diese gelöst werden, wobei eine Zersetzung der Säure oder des Wassers statt habe, erwähnt er zwar Bergman's, jedoch nur um zu sagen, daß diese einfache Wahrnehmung selbst diesem berühmten Chemiker entgangen sei. — Gewiß, was Lavoisier in der hier besprochenen Beziehung zur Last fällt, haben auch Andere verschuldet: vor ihm und nach ihm, wie denn noch die neuere Zeit der Beispiele nicht ermangelt, daß die Verdienste Anderer geflissentlich verkleinert werden; aber bei einem Manne von Lavoisier's wissenschaftlicher Größe tritt diese Art des Verfahrens doppelt bemerklich und doppelt betrübend hervor.

* In ausgedehnterer Weise gilt für Lavoisier, was er in einem einzelnen Falle ausgesprochen hat, nach der Erwähnung, daß vielleicht alle hier von ihm in Betracht gezogenen Versuche von Priestley beansprucht werden könnten (in der Abhandlung über das Vorhandensein

zu vervollständigen und weiter zu verfolgen wußte; jedem seiner Zeitgenossen standen die von früher überkommenen und wichtige neu beigebrachte Materialien auch zur Verfügung, aber Keiner wußte mit ihnen und den selbstständig gewonnenen ein chemisches System aufzubauen, dessen Anerkennung der Ausgang für die spätere Vervollkommnung unserer Wissenschaft geworden ist. Lavoisier hat das ganze Verdienst, Dies gethan zu haben: zu der Erfassung richtiger Ansichten hat er die Geltendmachung derselben gefügt; die Reife, zu welcher er seine eigene Ansicht gebracht, hat er nach schwerem Kampf auch den Anderen, welche gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts die Chemie repräsentirten, und unserer Wissenschaft in der ganzen Art ihres Dastehens mitgetheilt. Nicht bloß danach, was er erkannte, haben wir die Größe seiner Leistung zu schätzen, sondern ein Maß für dieselbe giebt uns auch der Widerstand ab, welchen er den Chemikern seiner Zeit und namentlich allen bedeutenderen gegenüber bei dem Festhalten Derselben an der älteren Lehre zu überwinden hatte. Groß genug ist diese Leistung, der für sie versuchten Uebertreibungen nicht zu bedürfen; groß genug auch, nicht von solchen Verkleinerungen berührt zu werden, wie man sie diesen Uebertreibungen entgegengestellt findet.

Lavoisier's Eingreifen in die Chemie, und namentlich wie er an die Reform der Grundlehren derselben kam, ist manchmal in einer Weise geschildert, ich möchte sagen construirt worden, welche Dem nicht entspricht, was uns die aus jener Zeit zugekommenen Urkunden lehren. Als ein Forscher ist Lavoisier hingestellt worden, der gleichsam im vollen Bewußtsein, welche Mission er zu erfüllen habe, und von dem Irrthume

von Luft in der Salpetersäure, welche in die Memoiren der Pariser Akademie für 1776 aufgenommen ist; Oeuvres, T. II, p. 130): J'espère que, si on me reproche d'avoir emprunté des preuves des ouvrages de ce célèbre physicien, on ne me contestera pas au moins la propriété des conséquences.

der Phlogistontheorie nie befangen aufgetreten sei, Licht in die Chemie zu bringen; schon zu der Zeit, wo er zuerst Fragen behandelte, welche bis dahin dieser Theorie gemäß beantwortet wurden, seien im Wesentlichen in ihm die Ansichten festgestellt gewesen, deren Formung und Entwickelung, deren Begründung und Benutzung zur Ableitung von Schlußfolgerungen ihn in der nachfolgenden Zeit beschäftigt habe. Ich halte diese Auffassung nicht für die richtige, so wenig als die, nach welcher Lavoisier die Phlogistontheorie deßhalb unbefangen betrachtet und verworfen haben soll, weil er kein schulgerecht ausgebildeter, mit der vor ihm herrschenden Lehre ganz vertraut gemachter Chemiker gewesen sei. — Lavoisier hatte die Chemie so kennen gelernt, wie sie zu der Zeit, wo er sie studirte, in Paris dem älteren Systeme gemäß gelehrt wurde; auch er bekannte sich, wie Dies ganz natürlich war, zunächst zu den Grundsätzen desselben, und nur allmälig, wenn auch innerhalb verhältnißmäßig weniger Jahre, kam er von diesem System ab und schließlich zu einem entgegengesetzten. Ich habe schon (S. 86 f., Anmerk.) Einiges darüber mitgetheilt, wie ungleich Lavoisier's Urtheile über den Werth der Phlogistontheorie zu verschiedenen Zeiten waren; wichtig genug erscheint mir die Verfolgung der allmäligen Umgestaltung seiner Ansichten, daß ich zur Vervollständigung des bereits Gesagten zunächst den nachstehenden Ueberblick gebe, für welchen ich etwas speciellere Nachweise nicht fehlen lassen darf.

In dem Beginne seiner selbstständigen Beschäftigung mit der Chemie, 1765*), sprach Lavoisier von dem Phlogiston, das in den Kohlen oder in dem öligen Destillationsproducte des Holzes enthalten sei und sich mit Vitriolsäure zu Schwefel vereinige, ohne einen Zweifel an der Existenz jenes Grundbestand-

*) In seiner ersten vor der Pariser Akademie gelesenen, 1768 veröffentlichten Abhandlung, welche die Analyse des Gypses zum Gegenstande hat (Oeuvres, T III, p. 124).

theiles zu äußern. 1772*) schien ihm allerdings die Natur Dessen, was man Phlogiston nenne, noch nicht als ganz genügend erkannt, aber Nichts findet sich hier gesagt, was als eine auch nur indirecte Bestreitung der Existenz des Phlogistons gedeutet werden könnte, und ebenso wenig ist Dies der Fall für die Notiz, welche er später als die Aufstellung seiner neuen Verbrennungstheorie einleitend betrachtet hat**). Noch 1774***) hielt er es bei der Besprechung der Entwickelung eines Gases bei der Reduction eines Metallkalkes mittelst Kohle für möglich, daß die letztere dem Metalle das bei der Verkalkung verlorene Princip der Brennbarkeit wiedergebe, während sie gleichzeitig einer in dem Metallkalke fixirten Substanz das Princip zuführe, welches die Annahme des Gaszustandes für dieselbe bedinge; und er betonte damals ausdrücklich, daß diese Betrachtungsweise wohl mit Stahl's Vorstellungen verträglich sei. Selbst 1775****)

*) In der Abhandlung über das Elementarfeuer, welche Bemerkungen über Versuche enthält, die man mittelst Brennspiegel ausführen könne (Oeuvres, T. III, p. 262).

**) Ich meine die 1772 an die Pariser Akademie gemachte Mittheilung, daß Schwefel und Phosphor bei dem Verbrennen an Gewicht zunehmen in Folge der Absorption von Luft, und daß Luftabsorption auch bei der Verkalkung von Metallen die Ursache der stattfindenden Gewichtszunahme sei (Oeuvres, T. III, p. 103) Wenn Lavoisier an dem Ende seiner Laufbahn (in einer wohl um 1792 geschriebenen historischen Darlegung bezüglich der Ansichten über die Gewichtszunahme bei der Verkalkung der Metalle, welche erst nach seinem Tode veröffentlicht wurde) unter Bezugnahme auf jene Mittheilung sagt (Oeuvres, T. II, p. 104): Il est aisé de voir que j'avais conçu, dès 1772, tout l'ensemble du système que j'ai publié depuis sur la combustion, so trifft Dies, sofern das neue System die Annahme des Phlogistons geradezu verwarf, nach dem oben Erinnerten nicht ganz zu.

***) In den Opuscules physiques et chymiques (Oeuvres, T. I, p. 612).

****) In der Abhandlung über die Natur der Substanz, welche sich mit den Metallen bei ihrer Verkalkung vereinigt: Rozier's Journal de physique (o. Observations sur la physique, sur l'histoire naturelle etc.), T. V, p. 429 ss. (Maiheft 1775). In der späteren Redaction dieser Abhandlung, wie dieselbe in die Memoiren der Pariser Akademie für 1775 aufgenommen ist, findet sich allerdings nicht mehr alles Das, was in der ursprünglichen die Anerkennung des Phlogistons bezeugte.

sprach er noch von dem Phlogiston und von phlogistonhaltigen Körpern in derselben Weise, wie seine an die Existenz jenes Stoffes glaubenden Zeitgenossen. 1776*) äußerte er sich, daß man für die Erklärung gewisser Thatsachen (die Reduction des mittelst Salpetersäure verkalkten Quecksilbers durch Erhitzen ohne Zusatz) nach der Phlogistontheorie dem Phlogiston andere Eigenschaften beilegen müsse, als Dies Stahl gethan habe; 1777**) kündigte er der Pariser Akademie an, er stehe auf dem Punkte, durch eine Reihe von Versuchen die Lehre Stahl's von dem Phlogiston zu bekämpfen, und in demselben Jahre legte er***) der Akademie seine Theorie der Verbrennung als eine neue, der von Stahl direct entgegengesetzte vor, und machte er geltend, daß das Phlogiston nur etwas Angenommenes, nicht etwas Nachgewiesenes sei: Etwas, dessen Annahme durch seine neue Theorie, welche er nur als eine wahrscheinlichere Hypothese gebe, entbehrlich werde. In einem 1780 vor der Akademie gelesenen Aufsatz****) erkannte Lavoisier an, daß auch die Vertheidiger der Phlogistontheorie für die bei Einwirkung der Salpetersäure auf Phosphor statthabenden Vorgänge eine, wie er sagte, sehr plausibele Erklärung geben könnten, welche aber unbewiesene Annahmen bezüglich des Gehaltes verschiedener Körper an Phlogiston zu machen habe, und wiederum beschränkte er ausdrücklich Das, was man von seiner eigenen neuen Theorie erwarten dürfe, darauf, daß sie ohne Annahme des Phlogistons die chemischen Vorgänge erklären könne. Aber nachdem Lavoisier mit der Zusammensetzung des Wassers bekannt geworden

*) In seiner Abhandlung über die Existenz von Luft in der Salpetersäure (Oeuvres, T. II, p. 137 s.)

**) In seiner Abhandlung über die Verbrennung der Kerzen in atmosphärischer und in eminent athembarer Luft (Oeuvres, T. II, p. 190).

***) In seiner Abhandlung über die Verbrennung im Allgemeinen (Oeuvres, T. II, p. 225).

****) In der im März 1780 vor der Akademie gelesenen, in die Memoiren derselben für dieses Jahr aufgenommenen Abhandlung über ein eigenthümliches Verfahren, den Phosphor ohne Verbrennung zu Phosphorsäure umzuwandeln (Oeuvres, T. II, p. 281 s.)

war, nahmen seine Angriffe gegen die Phlogistontheorie einen anderen Character an. In einer Abhandlung, welche nicht vor 1783 geschrieben ist*), sprach er davon, daß er in den seit einigen Jahren der Pariser Akademie gemachten Mittheilungen das Wort Phlogiston kein einziges Mal gebraucht habe: deßhalb nicht, weil das Phlogiston etwas ganz Hypothetisches sei, dessen Annahme in der Chemie dieser nicht zum Vortheil gereicht, sie vielmehr weniger verständlich gemacht habe; und er kündigte hier an, in der Folge werde er auf jede Art zu zeigen suchen, daß die Existenz des Phlogistons nicht erwiesen sei und man der Annahme desselben entbehren könne; doch sei, was er hierüber zu sagen habe, noch nicht zur Reife gediehen. Einen stärkeren Angriff gegen das Phlogiston führte er bald nachher aus**): er bekämpfte jetzt die Annahme des Phlogistons als eine, die für die Chemie geradezu verderblich gewesen sei, und wenn er auch Stahl noch zugestand, daß Derselbe die Analogie zwischen Verkalkungs- und eigentlichen Verbrennungsvorgängen erkannt und die Uebertragung der Verbrennlichkeit von einem Körper auf einen anderen entdeckt habe, so wies er doch in ausführlichster und schärfster Kritik die von Stahl gegebene, von den Nachfolgern Desselben ausgebildete Phlogistontheorie als eine solche nach, die einerseits eine ungerechtfertigte Annahme mache und andererseits eine genügende Erklärung der Thatsachen nicht zu geben vermöge; gegen die neu aufgestellte, von der Annahme des Phlogistons ganz absehende Verbrennungstheorie sei die ältere aufzugeben. Und zu dieser Zeit konnte Lavoisier bereits da-

*) Allgemeine Betrachtungen über die Auflösung der Metalle in Säuren. Die Abhandlung (Oeuvres, T. II, p. 509 ss.) erschien in den Memoiren der Pariser Akademie für 1782, welche jedoch erst 1785 veröffentlicht wurden; in dieser Abhandlung wird auf die Zusammensetzung des Wassers, welche Lavoisier erst 1783 bekannt wurde, bereits Bezug genommen.

**) In seinen Erwägungen über das Phlogiston (Oeuvres, T. II, p. 623 ss.). Diese Abhandlung ist in die Memoiren der Pariser Akademie für 1783 aufgenommen, welche 1786 veröffentlicht wurden.

von sprechen, daß diese seine neuen Ansichten mehr und mehr an Verbreitung und Zustimmung gewinnnen.

Wie sich durch einzelne Arbeiten Lavoisier's und das Eingreifen der Entdeckungen Anderer dieser Umschwung der Ansichten bei dem Ersteren, bei seinen Zeitgenossen vollzog, haben wir nach diesem vorläufigen Ueberblick jetzt genauer zu betrachten, und zwar ist hier, selbst auf die Gefahr einiger Weitläufigkeit hin, eine eingehendere Berichterstattung nothwendig, soll klarer hervortreten, wie in jener für die Geschichte unserer Wissenschaft so denkwürdigen Zeit Lavoisier in der Erkenntniß der chemischen Erscheinungen vorschritt und welche Beihülfe ihm durch die Arbeiten Anderer gewährt wurde*).

---

*) Bei der Besprechung der Arbeiten Lavoisier's kommt selbstverständlich die Zeit, zu welcher jede einzelne in die Entwickelung der Chemie eingriff, erheblichst in Betracht. Seine Abhandlungen sind größtentheils durch Mittheilung an die Pariser Akademie und durch Veröffentlichung in den Memoiren derselben bekannt geworden; es ist zu beachten, daß der Jahrgang dieser Memoiren, in welchem eine Abhandlung steht, keineswegs als das Jahr der Veröffentlichung oder auch nur der Abfassung derselben angebend zu betrachten ist. Die Memoiren wurden damals um mehrere Jahre (bis zu vier Jahren) verspätet veröffentlicht, aber was namentlich verwirrend gewirkt hat, ist, daß sehr häufig in die Sammlung, welche als die Abhandlungen eines gewissen Jahres enthaltend bezeichnet ist, auch solche aufgenommen sind, die in der Zwischenzeit umgearbeitet oder selbst erst beträchtlich viel später geschrieben worden waren, und zwar ohne daß die dafür nöthigen Angaben gewahrt wären, ersehen zu lassen, wann eine Abhandlung der Akademie vorgelegt worden wäre, oder was die erste Vorlage enthalten und was spätere Redaction zugefügt oder abgeändert habe. Einzelne Notizen, anderswo erschienene Mittheilungen, namentlich aber der Inhalt selbst geben in mehreren Fällen einige Auskunft (aber keineswegs immer genügende) oder Anhaltspunkte zu Vermuthungen; öfters läßt sich ersehen, daß eine Abhandlung einer späteren Zeit erst angehört, als der sie enthaltende Jahrgang der Memoiren es erwarten läßt, während ich mich für die hier in Betracht kommenden Arbeiten kaum einer erinnere, welche etwa einem späteren Jahrgange der Memoiren zugewiesen worden wäre. Wo es hier auf genaueren Nachweis von Aussprüchen Lavoisier's ankommt, habe ich nach der Ausgabe seiner Werke, welche von 1862 an zu Paris erschienen ist, citirt.

Lavoisier begann seine chemische Thätigkeit mit einigen Arbeiten, welche zu der Reform der Chemie in keiner näheren Beziehung stehen. Weder nach dem Gegenstande noch nach der in Anwendung gebrachten Methode hängt die Untersuchung über die Zusammensetzung des Gypses (1765 der Pariser Akademie vorgelegt, 1768 veröffentlicht) mit Dem zusammen, was er später so Großes geleistet hat. Dieses knüpft auch an seine, in den Memoiren der Pariser Akademie für 1770 veröffentlichte Untersuchung über die Natur des Wassers und die Versuche, welche die Umwandlung desselben in Erde beweisen sollen (vgl. S. 114), was den Gegenstand betrifft, noch nicht an, aber die Methode, deren er sich später mit so vielem Erfolge bediente, findet sich hier bereits angewendet: auf chemische Fragen die Wage die Antwort geben zu lassen. Daß Das, was in das Wasser bei dem Erhitzen desselben in Glasgefäßen übergeht und dann nach dem Eindampfen als erdiger Rückstand erhalten wird, nicht durch eine Umwandlung des Wassers in Erde entstanden sondern dem Glas entzogen ist, zeigte Lavoisier nicht durch die qualitative Feststellung der Identität Dessen, was hier als s. g. Erde zum Vorschein kommt, mit dem in der Glassubstanz Enthaltenen*), sondern durch den Nachweis, daß bei längerem Erhitzen von Wasser in einem dicht verschlossenen Glasgefäße das Gewicht des Ganzen sich nicht ändert, das Glasgefäß selbst aber dann einen Gewichtsverlust erlitten hat, welcher innerhalb der Versuchsfehler dem Gewichte des nun aus dem Wasser als s. g. Erde zu Erhaltenden entspricht.

Die Arbeiten Lavoisier's, welche auf die Lehre von der Verbrennung directen Bezug haben, beginnen 1772. Im November dieses Jahres hinterlegte er bei der Pariser Akademie eine, im Mai des folgenden Jahres eröffnete Notiz, in welcher

*) Scheele entschied einige Jahre später die Streitfrage in dieser Weise in demselben Sinne wie Lavoisier; der Letztere bekannte, daß seine Versuche zur Feststellung, welcher Art das aus dem Wasser in der angegebenen Weise erhaltene Erdige sei, resultatlos geblieben seien.

er angab, wenige Tage vorher entdeckt zu haben, daß der Schwefel bei dem Verbrennen an Gewicht nicht ab- sondern zunehme (ein gewisses Gewicht Schwefel gebe, abgesehen von der Feuchtigkeit der Luft, ein größeres Gewicht Vitriolsäure) und für den Phosphor Dasselbe statthabe; die Gewichtszunahme beruhe hier darauf, daß eine sehr große Menge Luft bei der Verbrennung fixirt werde und sich mit den Dämpfen vereinige. Diese Entdeckung habe ihn vermuthen lassen, daß Das, was er für den Schwefel und den Phosphor festgestellt habe, auch bei allen Körpern stattfinden könne, deren Gewicht durch Verbrennung oder Verkalkung vergrößert werde, und er habe sich überzeugt, daß die Gewichtszunahme bei der Verkalkung der Metalle auf derselben Ursache beruhe: bei der Reduction von Bleiglätte entwickele sich eine sehr beträchtliche Menge Luft. Diese Entdeckung glaube er als eine der interessantesten seit Stahl gemachten sich sicheren zu sollen.

Speciellere Angaben über die Versuche, von welchen er in dieser Notiz spricht, machte Lavoisier damals nicht. In näherer Verknüpfung mit dem hier in Angriff genommenen Problem stand auch nicht die von ihm bald nachher gemachte Mittheilung über Versuche *), welche die Verbrennung des Diamantes und die Bildung von fixer Luft (Kohlensäure) bei derselben zum Gegenstande haben. — Auf die Verbrennung und Verkalkung Bezügliches findet sich zunächst in dem Werke, welches Lavoisier unter dem Titel: Opuscules physiques et chymiques 1774 veröffentlichte, das aber bereits gegen das Ende des Jahres 1773 der Pariser Akademie zur Beurtheilung vorgelegt war. Der erste Theil dieses Werkes enthält eine historische Darlegung der Arbeiten über die Entwickelung luftförmiger Körper bei der Verbrennung, der Gährung und dem Aufbrausen; der zweite bringt neue Untersuchungen über die Existenz einer in einigen Substanzen fixirten elastischen (d. i. der Annahme der Luftform fäh-

*) Sie sind 1773 angestellt; die Abhandlung ist in die Memoiren der Pariser Akademie für 1772 aufgenommen.

igen) Flüssigkeit und über die Erscheinungen, welche aus der Entwickelung oder Fixirung derselben resultiren.

Diese neuen Untersuchungen haben zunächst als Gegenstand die Existenz einer solchen elastischen Flüssigkeit in Kalk und Alkalien, und im Zusammenhange hiermit die Beziehungen zwischen den alkalischen Substanzen in dem ätzenden und in dem s. g. milden Zustand; sie bestätigen, was Black hierüber gelehrt hatte. Dann wendet sich Lavoisier zu der Besprechung der Vereinigung der in dem Kalk und den Alkalien enthaltenen elastischen Flüssigkeit mit den metallischen Substanzen durch Fällung; er kündigt an, daß er auf Grund zahlreicher Versuche glaube, diese Luftart sei einer solchen Vereinigung fähig und sie sei zum großen Theile das Princip, welches für die metallischen Niederschläge die Gewichtszunahme verursache, den Metallen den Glanz nehme und sie zu Kalken umwandele. Er beschreibt Versuche über die Fällung von Metalllösungen, welche bekannte Gewichte Metall (Quecksilber oder Eisen) enthielten, mittelst Kreide oder Aetzkalk; die Niederschläge wogen mehr als das Metall, und die Gewichtszunahme war größer bei der Fällung mit Kreide als bei der mit Aetzkalk; als Ursache betrachtet er das Zutreten der in der Kreide in reichlicherer Menge, in dem Aetzkalk immer noch wenn auch in geringerer Menge enthaltenen elastischen Flüssigkeit. Dieses Resultat veranlaßt ihn zu weiterer Beschäftigung mit der Frage, ob und wie die Metalle sich mit einer elastischen Flüssigkeit vereinigen können. Er vermuthet, daß die Luft der Atmosphäre oder eine in derselben enthaltene elastische Flüssigkeit fähig sei, sich mit den Metallen zu verbinden, und daß auf dem Zutreten dieser Substanz zu den Metallen die Verkalkungsvorgänge und namentlich die Gewichtszunahme bei der Verkalkung beruhen. Aeltere Erfahrungen über die Nothwendigkeit des Luftzutritts bei der Verkalkung, ältere Angaben, daß bei der Reduction von Metallkalken ein Aufbrausen bemerkbar sei, bestärken ihn in dieser Vermuthung, welche er nun durch eigene Versuche außer Zweifel zu stellen sucht. Er constatirt durch diese, daß die Reduction von Mennige durch Erhitzen mit

Kohle in der That unter Entwickelung elastischer Flüssigkeit vor sich geht; ferner, daß die letztere nicht aus der angewendeten Kohle stammen könne (er ermittelte, daß das Gewicht der wirklich zur Reduction verbrauchten Kohle viel weniger betrage, als das Gewicht der entwickelten elastischen Flüssigkeit, letzteres Gewicht niedrigst angeschlagen; ferner, daß Kohle für sich selbst noch stärker erhitzt keine in Betracht kommende Menge solcher Flüssigkeit entwickelt). Diese Resultate zusammen mit einer älteren Angabe, daß Mennige für sich erhitzt nur sehr wenig Luft ausgebe, lassen Lavoisier schließen, daß die bei der Reduction entwickelte elastische Flüssigkeit aus der Vereinigung der Kohle mit der Mennige resultire, und er fragt sich jetzt, ob die zur Metallreduction angewendeten kohligen Substanzen wirklich, so wie es die Stahl'sche Schule denke, den Metallen das bei der Verkalkung verlorene Phlogiston wiedergeben oder ob sie in die Zusammensetzung der elastischen Flüssigkeit eintreten. Hierüber könne seiner Ansicht nach die Wissenschaft bei ihrem dermaligen Zustande noch nicht entscheiden; aber wenn jede elastische Flüssigkeit die Verbindung eines festen oder flüssigen Körpers mit einem brennbaren Princip oder vielleicht mit der reinen Feuermaterie sei und auf dieser Verbindung der elastisch-flüssige Zustand beruhe, so könne eine reducirende Substanz wesentlich in der Art wirken, daß sie dem in dem Metalle fixirten Theil einer elastischen Flüssigkeit das zur Annahme des elastisch-flüssigen Zustandes nöthige Phlogiston oder die Feuermaterie wiedergebe; und wenn auch von Stahl's Lehre abweichend sei diese Ansicht doch vielleicht mit derselben verträglich, sofern dann die Kohle bei der Reduction von Metallkalken einerseits diesen das Phlogiston zutreten lasse, welches bei der Verkalkung des Metalles ausgetreten sei, andererseits Dem, was der Metallkalk noch fixirt enthalte, das die Annahme des elastisch-flüssigen Zustandes Bedingende zuführe. Aber über einen so schwierigen Gegenstand könne man sich nur mit größter Behutsamkeit aussprechen, und nur die Zeit und die Erfahrung können die Meinungen darüber zu festeren werden lassen. — Lavoisier be-

schreibt dann noch mehrere Versuche über die Verkalkung von Blei und Zinn in abgesperrten Volumen Luft; die hierbei rückständig bleibende Luft findet er von der bei den vorbesprochenen Metallreductionen (mittelst Kohle) sich entwickelnden verschieden. Als Resultate dieser Versuche spricht er aus, daß die Verkalkung in abgeschlossenen Räumen weniger leicht vor sich gehe als an freier Luft; daß die Verkalkung dann selbst Grenzen habe, über welche sie, innerhalb einer und derselben Luftmenge, nicht hinausgebracht werden könne; daß in dem Maße, wie die Verkalkung vor sich gehe, die Luft Volumverminderung erleide und die letztere nahezu der Gewichtszunahme des Metalles proportional sei; daß Dies einen weiteren Beweis dafür abgebe, daß bei der Verkalkung der Metalle eine elastische Flüssigkeit denselben zutrete und die Fixirung der letzteren die Ursache der Gewichtszunahme sei; daß mehrere Umstände dafür zu sprechen scheinen, daß nicht die ganze Luft, welche wir athmen, dazu geeignet sei, in die Zusammensetzung der Metallkalke einzugehen, sondern daß eine besondere elastische Flüssigkeit der Luft beigemischt sei und daß nach der Entziehung derselben aus abgesperrter Luft Verkalkung nicht mehr statthaben könne. Die Möglichkeit einer Verkalkung in dichtgeschlossenen luftleeren Gefäßen wird indeß von Lavoisier noch nicht geläugnet, wohl aber bemerkt, daß diese dann ohne Gewichtsvermehrung und somit unter ganz anderen Umständen als bei der Verkalkung an der Luft statthaben müsse; eine solche Verkalkung sei vielleicht ein einfaches Austreten von Phlogiston aus dem Metall in dem Sinne Stahl's. Lavoisier erwähnt noch anhangsweise, daß er bei der Anstellung der so eben besprochenen Versuche früher schon von Priestley beschriebene über die Verkalkung der Metalle in abgesperrten Lufträumen nicht gekannt habe, welche gleichfalls Volumverminderung der Luft ergeben hatten; wenn die Verminderung bei diesen letzteren Versuchen bis zu $1/5$ und selbst bis zu $1/4$ des ursprünglichen Luftvolums, bei seinen eigenen höchstens $1/16$ betragen habe, so könne Dies vermuthen lassen, daß die fixirbare Substanz in der Luft zu verschiedenen Zeiten

oder an verschiedenen Orten in ungleicher Menge vorhanden sei: in größerer Menge vielleicht innerhalb bewohnter Orte als da, wo die Luft sich fortwährend erneuere. — Fernere Versuche bezwecken die Untersuchung der bei dem Aufbrausen und der bei Metallreductionen (mittelst Kohle) entwickelten elastischen Flüssigkeit. Die Schlußfolgerungen, zu welchen Lavoisier kommt, sind: diese beiden elastischen Flüssigkeiten seien fast identisch, namentlich sich gegen Kalkwasser, in der Wirkung auf brennende Körper und auf Thiere gleich verhaltend; die eine wie die andere dieser beiden elastischen Flüssigkeiten bestehe aus einem durch Wasser oder Kalk aufnehmbaren und einem anderen viel schwieriger zu fixirenden Theile, welcher letztere in gewissem Grade das Athmen unterhalten könne und seiner Natur nach der atmosphärischen Luft nahe zu kommen scheine, und dieser letztere Theil sei in etwas beträchtlicherer Menge in der bei Metallreductionen entwickelten elastischen Flüssigkeit als in der aus Kreide entwickelten enthalten; der fixirbare Theil der elastischen Flüssigkeit sei das für die Thiere eigentlich Schädliche; es sei endlich noch nicht zu entscheiden, ob der fixirbare Theil der bei dem Aufbrausen und bei Reductionen sich entwickelnden elastischen Flüssigkeit etwas von der Luft wesentlich Verschiedenes oder Luft selbst sei, welcher Etwas zugefügt oder entzogen worden. — Andere Versuche, welche Lavoisier noch mittheilt, betreffen die Verbrennung des Phosphors und die Bildung der Phosphorsäure. Sie ergaben eine Verminderung des Volumes der Luft, in welcher Phosphor verbrennt; in mit Quecksilber abgesperrter Luft betrug diese Verminderung des Volumes nahezu $\frac{1}{5}$ des letzteren. Dafür wog das Verbrennungsproduct mehr als der angewendete Phosphor, und eine Vergleichung der Gewichtszunahme des letzteren mit dem Volum, um welches das der Luft sich vermindert hatte, ließ Lavoisier schließen, daß das specifische Gewicht der absorbirten elastischen Flüssigkeit nahezu um $\frac{1}{4}$ größer sei als das der gemeinen Luft. Er hielt es für denkbar, daß der Wassergehalt der Luft das die Verbrennung Unterhaltende sei, und prüfte, ob Erneuerung dieses Wassergehaltes

die Luft zu weiterer Unterhaltung der Verbrennung des Phosphors befähige. Er kam zu dem Resultate, der größte Theil des bei der Verbrennung des Phosphors von diesem Absorbirten sei eine von dem Wasser verschiedene Substanz und auf der Absorption dieser Substanz beruhe größtentheils die Gewichtszunahme des Phosphors, die Volumverminderung der Luft bei dem Verbrennen des ersteren. — Endlich werden noch Versuche beschrieben, nach welchen Phosphor und Schwefel im leeren Raume nicht verbrannt werden können, und Untersuchungen über die Luft mitgetheilt, in welcher Phosphor gebrannt hatte: diese unterhielt nicht das Athmen, nicht die Verbrennung, und erhielt die Fähigkeit dazu auch nicht durch Mischen mit der bei dem Aufbrausen sich entwickelnden elastischen Flüssigkeit.

Was Lavoisier in jener Notiz vom Jahre 1772, was er in dem vorbesprochenen, 1773 verfaßten Werke über Verbrennungs- und Verkalkungsvorgänge mitgetheilt hatte, leitet die später von ihm durchgeführte Reform der Theorie dieser Vorgänge ein. Ich habe hier nicht auf Einzelnheiten einzugehen, in wiefern von Lavoisier als neu betrachtete Beobachtungen es nicht waren und einzelne Aussprüche von ihm sich bereits von früheren Forschern in ähnlicher Weise geäußert finden, und auch nicht darauf, ob Versuche von Zeitgenossen: gerade die Priestley's mit welchen Lavoisier erst nach der Anstellung ähnlicher eigener bekannt geworden zu sein angiebt, den Schlußfolgerungen mit zu Grunde liegen, welche als aus den letzteren zu ziehende von ihm hingestellt sind; eine solche Zusammenfassung hierher gehöriger Beobachtungen mit solchen Schlußfolgerungen hatte jedenfalls noch Keiner gegeben. Aber wichtig für die Verfolgung, wie Lavoisier's Ansichten sich entwickelten und an Richtigkeit und Schärfe stetig gewannen, ist die Beachtung, daß Lavoisier damals verschiedene Luftarten, welche in starre Verbindungen eingehen können, noch kaum unterschied; man würde wohl Unrecht haben, das, was er allgemein als fixirbare oder fixirte elastische Flüssigkeit bezeichnet, in seinem Sinne als durchweg mit Dem identisch erklären zu wollen, was damals als fixe Luft be-

nannt war, aber in einzelnen Aussprüchen giebt sich in der That zu erkennen, daß er Wirkungen, die später als dem Sauerstoff angehörig erkannt wurden, zu jener Zeit der fixen Luft zuzuschreiben geneigt war, während andererseits das Vorhandensein der Keime einer besseren Einsicht in den Resultaten seiner Versuche ebenso bestimmt sich ergiebt, wie, daß sie damals auch für ihn noch nicht zu weiterer Entwickelung gekommen waren. Daß Beides der Fall ist, geht aus dem vorstehenden Bericht über den Inhalt der Opuscules physiques et chymiques, so weit derselbe hierher gehört, hervor, und wenn ich diesen Bericht etwas ausführlicher gegeben habe, so ist es deßhalb, weil ich in kürzerer Weise nicht eine genügend klare Darlegung der Stufe der Erkenntniß, zu welcher Lavoisier bis zum Jahre 1774 gekommen war, zu geben wüßte.

Dieses letztere Jahr brachte Vieles, was für die Lehre von der Verbrennung und von den Beziehungen zwischen den Metallen und den Metallkalken von höchster Wichtigkeit war.

Frühe im Jahre 1774 begann im Journal de physique die Veröffentlichung einer Reihe von Untersuchungen Bayen's über einige Quecksilberniederschläge. In der ersten derselben (Februar 1774) besprach Bayen, daß die aus Quecksilberlösungen durch alkalische Substanzen gefällten Niederschläge, in welchen ihm übrigens ein Rückhalt an der Säure der Lösung und an dem Fällungsmittel nicht entging, mit etwas Schwefel gemischt bei dem Erhitzen detoniren, auch bei Abwesenheit von Salpetersäure, wie er für den von ihm als reinsten Quecksilberkalk betrachteten, aus Sublimatlösung durch Kalkwasser gefällten Niederschlag fand; was ihn besonders überraschte, war, daß alle diese Niederschläge ohne Zusatz reducirt werden können, und er bemerkte, daß hierbei das Gewicht derselben abnimmt. — Bald nachher (April 1774) ging er etwas näher darauf ein, daß diese Niederschläge mehr wiegen als das in ihnen enthaltene Quecksilber; es beruhe dies auf dem Rückhalt an Säure und Fällungsmittel,

aber auch auf derselben Ursache, welche die Umwandlung eines Metalles in den Kalk desselben bedinge, nämlich auf der Fixirung einer elastischen Flüssigkeit. Der durch Fällung erhaltene Quecksilberkalk entwickelte in der That bei der Reduction durch Erhitzen mit Kohle, wobei ein Theil der letzteren verschwand, eine elastische Flüssigkeit, welche durch Wasser absorbirt wurde; Bayen meinte, Phlogiston aus der Kohle könne in die Zusammensetzung des Metalles eingehen, oder in die der elastischen Flüssigkeit, oder an die Stelle der letzteren in dem Metallkalke treten. Aber bei dem Erhitzen von solchem Quecksilberkalk ohne Zusatz hatte auch Reduction des Metalles und Entwickelung einer elastischen Flüssigkeit statt, und Bayen sagte sich darauf von der Sprachweise der Stahl'schen Schule los, welche letztere zu einer Einschränkung der Lehre von dem Phlogiston genöthigt sei, oder die von ihm untersuchten Quecksilberniederschläge nicht als wahre Metallkalke betrachten dürfe, oder zugestehen müsse, daß es Metallkalke gebe, welche ohne Mitwirkung von Phlogiston reducirbar seien. Bezüglich der Natur der bei dem Erhitzen des Quecksilberkalkes ohne Zusatz erhaltenen Luft kam Bayen nicht zu einem bestimmten Resultat; er betrachtete sie als ein salziges zusammengesetztes Wesen, und seine Versuche ließen ihn schließen, daß sie specifisch schwerer sein möge als die atmosphärische Luft, aber keine der für den Sauerstoff charakteristischen Eigenschaften hat er für sie angegeben*); mit Entschiedenheit

*) Auch in den später (1775) veröffentlichten Fortsetzungen seiner Untersuchungen über die Quecksilberniederschläge hat Bayen nicht die eigenthümliche Natur dieser Luftart erkannt. Hier hat er die Gewichtszunahme ermittelt, welche Quecksilber bei der Umwandlung in rothen Präcipitat durch Lösen in Salpetersäure und Erhitzen bis zum Austreiben aller Säure erfährt; hier die Entwickelung von Luft auch aus solchem Präcipitat, welcher durch Erhitzen von Quecksilber bei Luftzutritt dargestellt war, bei der Reduction desselben durch Erhitzen constatirt. Hier widersprach er der Phlogistontheorie mit größter Bestimmtheit, betrachtete er die Verkalkung der Metalle als beruhend auf der Aufnahme von Etwas aus der Luft, betonte er die Nothwendigkeit, die Eigenschaften der bei der Reduction von Quecksilberkalk sich entwickelnden Luft zu untersuchen, ohne aber es zu thun und zu entdecken, daß diese Luftart die Verbrennung besser unterhält als die gemeine Luft.

sprach er jedoch als aus seinen Versuchen sich ergebend aus, die Verkaltung des Quecksilbers beruhe nicht auf dem Austreten von Phlogiston aus dem Metall, sondern auf der Vereinigung des letzteren mit einer elastischen Flüssigkeit, welche auch die Ursache des größeren Gewichtes des Kaltes sei.

Zu der Zeit, in welcher diese Resultate Bayen's die Lehre von dem Phlogiston erschütterten, wurden auch sonst noch Angriffe gegen dieselbe nicht zurückgehalten. Buffon sprach sich damals in seiner Einleitung in die Mineralogie geringschätzig über dieselbe aus und meinte, das Phlogiston existire eher in den Vorstellungen der Chemiker als in der Natur. Namentlich aber brachte das Journal de physique (März 1774) ohne Nennung des Verfassers einen schneidigen und von guter Bekanntschaft mit chemischen Vorgängen zeugenden Aufsatz über das Phlogiston, in welchem die Lehre von demselben geradezu als auf Irrthümern in den Voraussetzungen und Definitionen beruhend hingestellt wurde; Bezug genommen wurde hier auch darauf, daß gewisse Metallkalte, z. B. der des Quecksilbers (von welchem Kalt allerdings schon vor Bayen angegeben worden war, daß er durch Erhitzen für sich wieder zu metallischem Quecksilber wird), ohne irgend welchen Zusatz von brennbarer Substanz reducirt werden können; neben vielen richtigen Bemerkungen finden sich hier auch unrichtige; die Verbrennung beruhe wohl auf der Vereinigung des brennenden Körpers mit Etwas aus der Atmosphäre, und dieses Etwas sei der wässerige Bestandtheil der letzteren.

Aber auch dieses Etwas, welches die Verbrennungen zu unterhalten vermag, wurde jetzt isolirt und für es dieses Vermögen erkannt. Wie von Bayen war vor ihm bereits von Anderen die Luftart, welche wir als Sauerstoffgas bezeichnen, dargestellt worden, ohne daß ihre Eigenthümlichkeit beachtet worden wäre; Hales hatte 1727 angegeben, daß bei dem Erhitzen von Mennige Luft entwickelt wird, Priestley 1772, daß er schon vor einem Jahre aus Salpeter durch Erhitzen Luft entwickelt habe, von welcher er bemerkte, daß in ihr die Verbrennung so gut

als in gemeiner, ja sogar mit vergrößerter Flamme vor sich geht. Am 1. August 1774 stellte Priestley durch Erhitzen von rothem Quecksilberpräcipitat eine Luftart dar, welche durch Wasser nicht absorbirt wurde und deren eminentes Vermögen, die Verbrennung zu unterhalten, ihn überraschte. Ohne sofort die ganze Tragweite dieser Entdeckung auch nur zu ahnen, beschäftigte er sich doch mit der Untersuchung dieser Luftart weiter; er fand, daß sie auch aus reinem (salpetersäurefreiem) rothem Präcipitat erhalten wird und aus Mennige, und kam zu der Vermuthung, die Fähigkeit der genannten Substanzen, diese Luftart zu liefern, möge auf der Aufnahme von Etwas aus der Atmosphäre bei ihrer Bereitung beruhen.

So weit mit der neuen Luftart bekannt*) kam Priestley nach Paris, wo er im October 1774 Lavoisier von diesen Ergebnissen seiner Versuche selbst in Kenntniß setzte; er hat bald nachher dieser seiner Mittheilungen an Lavoisier erwähnt und noch am späten Abend seines Lebens unter Angabe von Einzelnheiten an dieselben erinnert. — Eine Bezugnahme auf diese Mittheilung oder auf die vorher veröffentlichten Resultate von Bayen's Arbeiten findet sich nicht in der von Lavoisier vor der Pariser Akademie im November 1774 gelesenen Abhandlung über die Verkalkung des Zinns in geschlossenen Gefäßen und über die Ursache der Gewichtszunahme, welche dieses Metall hierbei erlangt. Nach der Erinnerung an seine kurz vorher (vgl. S. 154 f.) gezogene Schlußfolgerung, daß bei der Verkalkung der Metalle ein Theil der Luft oder eine in ihr enthaltene Substanz sich mit denselben vereinige und hierauf die Gewichtszunahme bei der Verkalkung beruhe, bemerkt er, daß hiermit die von Boyle angegebenen Resultate im Widerspruche stehen. Letzterer hatte 1673 Versuche beschrieben, welche ihm die

*) Welche Resultate diese Luftart mit dem S. 63 besprochenen Luftgüte-Messer, dem Salpetergas, ergebe und daß sie das Athmen in besserer Weise als gemeine Luft unterhalte, untersuchte Priestley erst 1775.

Wägbarkeit der Feuermaterie zu beweisen schienen; namentlich Versuche, bei welchen er Blei und Zinn in zugeschmolzenen Glasgefäßen erhitzte und nach dem Oeffnen der letzteren das theilweise verkalkte Metall schwerer fand als das ursprünglich angewendete, ließen es ihn als unzweifelhaft betrachten, daß Feuermaterie durch das Glas gedrungen sei und sich in dem verkalkten Metall, das Gewicht desselben vergrößernd, fixirt habe*). Lavoisier stellte ähnliche Versuche an, aber unter Vervollständigung der Wägungen. Mit einer abgewogenen Menge Blei oder Zinn beschickte, dann zugeschmolzene Glasgefäße wurden längere Zeit bis über den Schmelzpunkt des Metalles erhitzt, von welchem letzteren dabei ein Theil verkalkt wurde: ein um so größerer im Allgemeinen, je geräumiger das Glasgefäß war. Dieses wog nach diesen Versuchen, erkaltet und noch geschlossen gewogen, genau so viel wie vorher; bei dem Oeffnen des Gefäßes strömte Luft ein, und eine abermalige Wägung ergab nun eine Gewichtszunahme; diese betrug eben so viel, als die, welche für das theilweise verkalkte Metall constatirt wurde. Lavoisier betrachtete es als aus diesen Versuchen klar hervorgehend, daß die Gewichtszunahme bei der Verkalkung von Metallen in geschlossenen Gefäßen nicht auf dem Zutreten von Feuermaterie oder sonst etwas von Außen Zukommendem beruht, sondern daß das Metall die sein Gewicht vermehrende

*) Boyle hatte auch beobachtet, daß bei dem Oeffnen des Glasgefäßes nach Beendigung des Versuches Luft in dasselbe eindrang, ohne indessen hieraus einen anderen Schluß zu ziehen, als den, daß das Gefäß unversehrt geblieben sei. Ein französischer Kapuziner, Pater Cherubin von Orleans, hatte schon 1679 geltend gemacht, daß eine Aufnahme von wägbarer Feuermaterie sich nur dann aus solchen Versuchen ergäbe, wenn das Gefäß nach dem Erhitzen noch geschlossen schwerer befunden worden wäre, als vorher; und aus Boyle's Versuchen hatte er gefolgert, das Einströmen von Luft in das Gefäß bei dem Oeffnen desselben und die Zunahme des Gewichtes des verkalkten Metalles beruhe auf der Vereinigung von Luft mit dem Metallkalk. Einen Einfluß auf die Ansichten der Chemiker hatten indessen diese Bemerkungen, die auch nur wenig bekannt wurden, nicht ausgeübt.

Substanz der in dem Gefäß enthaltenen Luft entnimmt. Er fügte hinzu, daß die einzuhaltenden Grenzen (er las diese Abhandlung in einer öffentlichen Sitzung der Akademie) ihm auf Einzelnheiten einzugehen nicht gestatten und er auch die Versuche nicht besprechen dürfe, welche er mit der Luft ausgeführt habe, die zum Verkalken der Metalle gedient hatte. Diese ihres fixirbaren (er möge fast sagen ihres sauren) Theiles beraubte Luft sei in irgend einer Art zersetzt, und solche Versuche, wie er sie hier beschrieben, scheinen ihm ein Mittel abzugeben, die atmosphärische Luft zu analysiren und die sie zusammensetzenden Theile zu untersuchen. Ohne bis jetzt zu ganz genügenden Resultaten hierüber gelangt zu sein, glaube er doch aussprechen zu können, daß die reine und von Feuchtigkeit befreite Luft keineswegs ein einfacher Körper, ein Element sei, sondern etwas Gemischtes oder Zusammengesetztes. — Diese Resultate von Lavoisier's Untersuchung wurden 1774*) veröffentlicht. Die spätere ausführlichere Mittheilung**) brachte die Details der Versuche und

*) Im Dezemberhefte des Journal de physique für 1774. In einer hier unmittelbar sich anschließenden Zuschrift Lavoisier's an den Herausgeber des genannten Journals theilte der Erstere mit, daß die von ihm vor der Akademie im November 1774 gelesene Abhandlung mehrere Monate früher redigirt worden sei, und bereits im April dem Secretär der Akademie vorgelegen habe. Außer Boyle's und Priestley's Versuchen über die Verkalkung der Metalle in geschlossenen Gefäßen seien ihm damals keine bekannt gewesen; später seien noch solche, welche von Beccaria ausgeführt worden, zu seiner Kenntniß gekommen, und zur Verhütung des Scheines, als wolle er sich die Arbeit eines Anderen aneignen, veröffentliche er auch, was er über diese Versuche erfahren habe. Dieselben hatten (1759) ergeben, daß bei dem Erhitzen von Metallen in geschlossenen Gefäßen nur ein Theil der Metalle verkalkt wird und zwar ein um so größerer, je geräumiger die Gefäße sind, und daß das Gewicht der Luft in den Gefäßen nach der Verkalkung kleiner ist, als vor derselben. — Der Versuche Beccaria's erwähnte Lavoisier auch bei der späteren ausführlicheren Mittheilung seiner Untersuchung als ihm nachträglich bekannt gewordener.

**) Wie die Abhandlung, als gelesen vor der Akademie im November 1774, ihr zugestellt im Mai 1777, in den, 1778 veröffentlichten Memoiren für 1774 gedruckt worden ist.

läßt ersehen, daß dieselben im Februar 1774 begonnen wurden. Weiter sagt hier Lavoisier, daß er Gründe habe zu glauben, der mit Metallen sich verbindende Theil der atmosphärischen Luft habe ein etwas größeres, der rückständig bleibende ein etwas kleineres specifisches Gewicht als diese, was aber noch directer zu beweisen sei, da die Unterschiede nur klein seien. Daß nur ein Theil der Luft an die Metalle bei der Verkalkung derselben trete, habe ihn vermuthen lassen, daß die atmosphärische Luft etwas Zusammengesetztes sei, und eine von ihm über die Verkalkung und die Reduction der Quecksilberkalke unternommene Arbeit habe ihn in dieser Ansicht wesentlich bestärkt. Jetzt schon könne er mittheilen, daß nicht die ganze atmosphärische Luft athembar sei, sondern nur der Theil, welcher sich mit den Metallen bei der Verkalkung vereinige, und die bei dem letzteren Vorgang übrig bleibende Luft sei nicht fähig, das Athmen oder die Verbrennung zu unterhalten. Nicht nur scheine ihm die atmosphärische Luft aus zwei ganz verschiedenen elastischen Flüssigkeiten zusammengesetzt zu sein, sondern der nicht athembare Theil selbst sehr zusammengesetzt.

Es ist in Frage gezogen worden, ob eine solche Kenntniß der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft schon in dieser Abhandlung, wie sie 1774 abgefaßt worden war, oder erst bei einer späteren Redaction derselben ausgesprochen worden sei, und welchen Antheil an der Erfassung dieser Kenntniß für Lavoisier die von Anderen, namentlich von Priestley, erhaltenen Resultate haben mochten. Gewiß ist, daß die Bekanntschaft mit den Bestandtheilen der Atmosphäre in der späteren Veröffentlichung weiter geht als in der früheren und zwar darüber hinaus, wie es nur einer ausführlicheren Darlegung vorher bereits auszugsweise gemachter Angaben entspräche. Gewiß ist auch, daß die spätere erweiterte Kenntniß sich an die frühere beschränktere ganz gut anlegt und daß — welchen Einfluß auf die Ausbildung von Lavoisier's Ansicht auch die von Anderen erhaltenen Resultate ausgeübt haben könnten — im Jahre 1774 noch kein Anderer so weit gekommen war, die atmosphärische

Luft als aus mehreren ganz verschiedenen elastischen Flüssigkeiten bestehend zu betrachten; für Priestley finde ich, nach seinen eigenen Angaben über seine Forschungen, diese Erkenntniß erst von 1775 an sich herausbildend, und die Arbeiten, durch welche Scheele damals selbstständig zu demselben Resultate gekommen war, wurden erst 1777 bekannt (vgl. S. 76 f.). Aber daß auch Lavoisier 1774 noch nicht mit der Zusammensetzung und den Bestandtheilen der atmosphärischen Luft so bekannt war, wie man es aus der ausführlicheren Veröffentlichung dieser Abhandlung schließen könnte, und daß die spätere Redaction derselben den Stand seiner Kenntnisse für jenes Jahr nicht richtig angiebt, ist aus der zunächst zu besprechenden, 1775 verfaßten Abhandlung zu ersehen.

Eine Bezugnahme auf jene Versuche Bayen's über die Entwickelung von Luft bei dem Erhitzen von Quecksilberkalk bis zur Reduction desselben oder auf Priestley's Mittheilung bezüglich der Eigenschaften dieser Luft findet sich auch nicht in der, im April 1775 vor der Pariser Akademie gelesenen Abhandlung Lavoisier's über die Natur der Substanz, welche sich mit den Metallen bei ihrer Verkalkung vereinigt und das Gewicht derselben größer werden läßt. Lavoisier merkte für diese Untersuchung an, daß die ersten der darin besprochenen Versuche um mehr als ein Jahr früher, die ersten über die Reduction des Präcipitates per se im November 1774 angestellt worden seien. Er begann mit der Frage, ob es verschiedene Luftarten gebe, und erklärte, sich auf die Erörterung eines einzelnen hierhergehörigen Gegenstandes: auf den Nachweis beschränken zu wollen, daß die Substanz, welche sich mit den Metallen bei ihrer Verkalkung verbinde, das Gewicht derselben vergrößere und sie zu Kalken werden lasse, weder ein Bestandtheil der Luft, noch eine besondere in der Luft verbreitete Säure, sondern die Luft als Ganzes, ohne Veränderung, ohne Zersetzung sei, so zwar, daß die aus dieser Verbindung wieder frei gemachte Luft reiner und athembarer sei, als die der Atmosphäre, und geeigneter zum Un=

terhalten des Verbrennens. Die meisten Metallkalke werden nur unter Mitwirkung kohliger Körper oder überhaupt solcher reducirt, welche Das, was man als Phlogiston bezeichne, enthalten; aber da von der Kohle selbst bei der Reduction eine gewisse Menge verschwinde, könne die dabei sich entwickelnde elastische Flüssigkeit nicht etwas Einfaches sein, sondern sie resultire irgendwie aus etwas in der metallischen Substanz und aus etwas in der Kohle Enthaltenem. Diese Betrachtung habe ihn einsehen lassen, daß zur Aufklärung des Vorganges der Metallverkalkung man mit denjenigen Kalken Versuche anstellen müsse, welche ohne Zusatz reducirbar seien. Solche Kalke seien die des Eisens; alle von ihm untersuchte, natürlich vorkommende sowohl als künstlich dargestellte, habe er im Focus großer Brenngläser vollständig reducirbar befunden. Aber die Schwierigkeiten, welche sich bei den Versuchen mit Eisenkalken zeigten und die Gewinnung entscheidender Resultate erschwerten, ließen ihn an einen leichter zu behandelnden Kalk gehen. Der Mercurius praecipitatus per se, wie das durch längeres Erhitzen des Quecksilbers bei Luftzutritt erhaltene Präparat bezeichnet wurde, sei ihm als besonders geeignet erschienen; mehrere Chemiker haben bereits behauptet, dieser Körper sei ein Quecksilberkalk, und ganz bekannt sei jetzt auch, daß derselbe ohne Zusatz schon bei mäßigem Erhitzen sich reducire. Zur Feststellung, daß dieser rothe Präcipitat wirklich ein Metallkalk sei, reducirte ihn Lavoisier unter Zusatz von Kohle; die hierbei sich entwickelnde elastische Flüssigkeit fand er ganz übereinstimmend mit der bei der Reduction anderer Metallkalke unter Zusatz von Kohle sich entwickelnden s. g. fixen Luft. Es sei jetzt nur noch zu untersuchen gewesen, sagte Lavoisier weiter, ob dieser Quecksilberkalk auch bei der Reduction ohne Zusatz Luft entwickele, und, falls Dies statthabe, die Eigenschaften derselben zu ermitteln. Er beschrieb den hierüber angestellten Versuch und theilte die Einzelnheiten der Resultate mit: daß hierbei ein gewisses Gewicht Quecksilberkalk ein geringeres Gewicht Quecksilber und außerdem Luft gebe, deren specifisches Gewicht — aus der Vergleichung ihres Volumes mit der Differenz

jener beiden Gewichte abgeleitet — von dem der gemeinen Luft nicht viel abweiche. Bei der Untersuchung dieser Luft sei er überrascht gewesen zu finden, daß sie nicht durch Wasser absorbirt werde, keine der anderen Eigenschaften der fixen Luft habe, den Athmungsproceß der Thiere, die Verbrennung besser unterhalte als die gemeine Luft. Vollkommen sei er überzeugt, daß diese Luft nicht allein gemeine Luft sei, sondern sogar noch reinere als die, in welcher wir leben. Bewiesen sei also, daß die den Metallen bei der Verkalkung derselben zutretende und das Gewicht vergrößernde Substanz nichts Anderes sei, als der reinste Theil der uns umgebenden Luft, und das Auftreten von fixer Luft bei den Reductionen unter Zusatz von Kohle beruhe auf der letzteren; sehr wahrscheinlich sei es, daß alle Metallkalke nur gemeine Luft geben würden, wenn man sie alle so wie den Quecksilberpräcipitat ohne Zusatz reduciren könnte. Was bezüglich der Detonation des Salpeters mit Kohle und des Auftretens von fixer Luft bei derselben constatirt sei, mache es wahrscheinlich, daß in dem Salpeter gemeine Luft, atmosphärische Luft fixirt sei. Daß die gemeine Luft durch Vereinigung mit Kohle zu fixer werde, lasse die Schlußfolgerung als eine natürliche erscheinen, die fixe Luft sei nichts Anderes als eine Verbindung der gemeinen Luft mit Phlogiston; diese Meinung sei die Priestley's, aber bei aller Wahrscheinlichkeit derselben spreche doch bei genauerem Eingehen auf die Thatsachen so viel dagegen, daß die Frage noch als unentschieden zu betrachten sei; die Motive für seine Zweifel hoffe er bald vorlegen zu können. — Das ist der wesentliche Inhalt dieser berühmten Abhandlung, wie sie im Frühjahr 1775 von Lavoisier gelesen wurde*). Erhebliche Abänderungen unter Beibehaltung der äußeren Form im Ganzen und eines großen Theiles des Inhaltes wurden aber später für die Veröffentlichung der Abhandlung in den Memoiren der Pa-

*) Dem oben gegebenen Bericht über diese Abhandlung in ihrer ursprünglichen Form liegt die Veröffentlichung derselben in dem Journal de physique, Maiheft für 1775, zu Grunde.

riser Akademie angebracht*). Da sollte nicht mehr gezeigt werden, daß die Luft als Ganzes und unzersetzt mit den Metallen in Verbindung trete, sondern daß dies nur der Theil von ihr thue, welcher der der Gesundheit zuträglichste und der reinste sei; da ist die in dem Salpeter fixirte, die Detonation desselben mit Kohle bedingende Luft nicht mehr gemeine, atmosphärische, sondern der athembare Theil der atmosphärischen Luft, welcher einer der Bestandtheile der Salpetersäure sei; da findet sich an der Stelle der Erörterung, ob die fixe Luft eine Verbindung der gemeinen Luft mit Phlogiston sei, als eine mit Bestimmtheit zu ziehende Schlußfolgerung ausgesprochen, daß die fixe Luft das Resultat der Vereinigung des vorzugsweise athembaren Theiles der Luft mit Kohle sei; da ist, kurz ausgedrückt, der von Lavoisier 1775 verfaßten Abhandlung mit den Kenntnissen, welche er bis 1778 erworben hatte, nachgeholfen**).

Eine der Pariser Akademie 1776 mitgetheilte Abhandlung***) Lavoisier's über das Vorhandensein von Luft in der Sal-

*) In dieser späteren Redaction ist die Abhandlung als gelesen vor der Akademie Ostern 1775 und wieder gelesen im August 1778 in die im letzteren Jahre veröffentlichten Memoiren der Akademie für das erstere Jahr und hieraus in die neue Ausgabe der Werke Lavoisier's (Oeuvres. T. II, p. 122 ss.) aufgenommen.

**) Offenbar beabsichtigte man bei der Herausgabe der Memoiren der Pariser Akademie damals nicht, Urkunden zu geben, welche die Resultate und Kenntnisse der Verfasser von Abhandlungen für die Zeiten feststellen, die man nach den Titeln der betreffenden Bände voraussetzen sollte. Diese Voraussetzung als eine in der Regel, und wo nicht deutliche Angaben einen Ausnahmsfall als solchen kennen lehren, berechtigte gelten zu lassen, war aber für die Späteren das Natürlichste, und wie Lavoisier selbst auf einen Jahrgang der Memoiren als die Zeit angebend, wo er Etwas dargelegt habe, Bezug genommen hat, konnte dieser Voraussetzung nur zur Unterstützung gereichen. Die Folge davon war, daß häufig und gerade in dem uns jetzt beschäftigenden Falle eine Stufe der Kenntnisse eines Forschers, zu welcher er sich erst in späterer Zeit erhob, als schon früher erreicht für ihn beansprucht und anerkannt wurde.

***) Gelesen vor der Akademie im April 1776, ihr zugestellt im December 1777, in den Memoiren der Akademie für das erstere Jahr 1779 veröffentlicht.

petersäure erinnert zunächst daran, daß bei der Verbrennung von Phosphor ein Theil der Luft in die Zusammensetzung der sich bildenden Phosphorsäure eintrete und daß, da bei der Verbrennung des Schwefels ähnliche Erscheinungen statthaben wie bei der des Phosphors, auch zu schließen sei, daß Luft in die Zusammensetzung der Vitriolsäure eingehe. Dies habe ihn, sagt Lavoisier, vermuthen lassen, alle Säuren möchten großentheils aus Luft bestehen und ihre Verschiedenheit auf dem Gehalt an den sonst noch in ihnen vorhandenen Bestandtheilen beruhen. Auf Grund seiner Versuche könne er jetzt als Gewißheit aussprechen, daß alle Säuren nicht bloß Luft sondern den reinsten Theil der Luft in sich enthalten. Er wolle Dies zunächst für die Salpetersäure darthun, durch Versuche, an welche größtentheils oder durchweg Priestley Anspruch erheben könne, und durch Folgerungen, die sein unbestreitbares Eigenthum seien. Er zerlegt die Salpetersäure, indem er Quecksilber in ihr auflöst, in einem Apparate, welcher die Aufsammlung entweichender Gase gestattet; er erhält Salpeterluft und durch Erhitzen des Rückstandes der zur Trockne eingedampften Lösung des Quecksilbersalzes erst salpetrige Dämpfe und dann Luft von größerer Reinheit als die der gemeinen Luft ist: die Luft, welche er früher aus Quecksilberkalk entwickelt und die Priestley aus vielen Substanzen durch Behandlung derselben mit Salpetersäure erhalten habe. Das Quecksilber blieb schließlich mit dem ursprünglichen Gewichte zurück. Daß in die Zusammensetzung der Salpetersäure Luft, oder vielmehr eine reine Luft: Etwas was so zu sagen noch mehr Luft sei als die gemeine Luft, eingehe, sei hiermit erwiesen. Die Analyse der Salpetersäure bestätigt er durch die Synthese; durch Mischen der Salpeterluft mit reiner Luft bei Gegenwart von Wasser erhält er wieder Salpetersäure: im concentrirten Zustande rauchende, und er bemerkt, daß die so dargestellte Säure etwas weniger von der reinen Luft enthalte als die in gewöhnlicher Weise bereitete. Statt der reinen Luft könne man zu diesem Versuch auch gemeine anwenden, aber von der letzteren sei viermal so viel nöthig, und es könne nach

seinen Versuchen hierüber als bewiesen erscheinen, daß die Luft, welche wir athmen, nur ein Viertheil wahrer Luft enthalte, gemischt mit drei Viertheilen einer schädlichen, die Verbrennung und das Athmen nicht unterhaltenden Luft. Daß das Quecksilber bei dem Lösen in der Salpetersäure durch Aufnahme reiner Luft aus derselben verkalkt werde, wird noch hervorgehoben, und bezüglich der Frage, ob bei den hier beschriebenen Vorgängen das Phlogiston des Metalles eine Rolle spiele, mit Zurückhaltung wegen der Wichtigkeit ihrer Consequenzen bemerkt, das Quecksilber werde schließlich unverändert wiedererhalten, ohne Phlogiston verloren oder aufgenommen zu haben, wenn man dem letzteren nicht die Fähigkeit, das Glas zu durchdringen, beilegen wolle, was die Annahme einer andern Art von Phlogiston, als das Stahl's und seiner Schule, in sich schließe. Endlich hebt Lavoisier noch hervor, daß die in dieser Abhandlung mitgetheilten Resultate eine von Priestley ausgesprochene Ansicht, die atmosphärische Luft sei eine Verbindung aus Salpetersäure und einem erdigen Bestandtheil, widerlegen.

An diese Abhandlung Lavoisier's schloß sich zunächst, 1777*), eine über die Verbrennung des Phosphors und die Natur der dabei entstehende Säure an. Anknüpfend an das schon früher (vgl. S. 156 f.) hierüber Angegebene will Lavoisier hier zunächst bezüglich der Bildung der Phosphorsäure seine inzwischen weiter vorgeschrittenen Kenntnisse darlegen. Er bespricht, daß in einem gewissen Luftraume nur eine bestimmte Quantität Phosphor verbrennen könne, daß hierbei eine größere Quantität Phosphorsäure unter Absorption eines Theiles der Luft entstehe, und daß die für die Phosphorsäure zu constatirende Gewichtszunahme dem Gewichte der absorbirten Luft gleich sei. Die bei der Verbrennung des Phosphors rückständig bleibende Luft sei

*) Als der Akademie im März 1777 zugestellt, im April vorgelesen, wurde die Abhandlung in den Memoiren für dieses Jahr 1780 veröffentlicht.

nicht dichter als die atmosphärische, eher etwas specifisch leichter; unfähig, das Athmen und das Verbrennen zu unterhalten, gewinne sie diese Fähigkeit wieder durch Zusatz von so viel dephlogistisirter oder eminent athembarer Luft, als bei der Verbrennung entzogen worden war, und erhalte sie dadurch wieder alle Eigenschaften der ursprünglichen Luft. Aus den früher von ihm beschriebenen Versuchen wisse man, daß die atmosphärische Luft etwa ein Viertheil ihres Volumes dephlogistisirte oder eminent athembare Luft enthalte; bei dem Verbrennen des Phosphors werde niemals dieser Bestandtheil vollständig sondern höchstens ein Fünftheil von dem Volume der atmosphärischen Luft absorbirt; die hierbei rückständig bleibende Luft könne durch Behandlung mit vielem Wasser, welches vorzugsweise die die Verbrennung nicht unterhaltende Luft aufnehme, wieder zu sehr gut athembarer und die Verbrennung unterhaltender Luft gemacht werden. Was für den Phosphor nachgewiesen sei, lasse sich auch auf die Verbrennung des Schwefels und die Bildung der Vitriolsäure anwenden; nur entziehe brennender Schwefel der Luft den darin enthaltenen athembaren Bestandtheil noch unvollständiger, und die Versuche ergeben deßhalb weniger bestimmte Resultate; da Lavoisier aus diesem Grunde die Versuche nicht näher beschreiben will, läßt sich nicht ersehen, was ihn zu der Angabe veranlaßte: Das könne er versichern, daß bei der Verbrennung von Schwefel in mit Quecksilber abgesperrter Luft eine der Menge des verbrannten Schwefels proportionale Volumverminderung stattfinde und eine sehr concentrirte Vitriolsäure entstehe, deren Gewicht das zwei- bis dreifache von dem des sie bildenden Schwefels sei. Lavoisier spricht noch einmal, als früher bereits wiederholt von ihm behauptet und jetzt durch diese Versuche mit Phosphor und Schwefel genügend begründet, es aus, daß die atmosphärische Luft aus etwa $^1/_4$ dephlogistisirter oder eminent athembarer und $^3/_4$ schädlicher Luft von unbekannter Natur zusammengesetzt sei; ferner, daß der Phosphor bei dem Verbrennen auf die letztere nicht einwirke, und daß die Vitriolsäure und die Phosphorsäure mehr als die

Hälfte ihres Gewichtes eminent athembare Luft enthalten. — Den zweiten Theil dieser Abhandlung, von den verschiedenen Verbindungen der Phosphorsäure, brauche ich hier nicht näher zu besprechen.

Dasselbe gilt für einige, zu der Reform des chemischen Systemes in keiner Beziehung stehende Abhandlungen, welche Lavoisier 1777 der Pariser Akademie mittheilte; aber mehrere andere, als derselben Zeit angehörig uns überkommene, enthalten hierfür Erhebliches. — Zunächst die Untersuchung über das Athmen der Thiere und die Veränderung der Luft bei dem Durchgange durch die Lungen*). Lavoisier kündigt hier an, daß seine Versuche ihn zu einer Ansicht über das Athmen geführt haben, welche der Priestley's, die Luft werde hierbei mit Phlogiston beladen, entgegengesetzt sei. Er beschreibt vorerst einen auf die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft bezüglichen Versuch: längeres Erhitzen von Quecksilber in einem abgeschlossenen Volume solcher Luft ließ das Metall unter Gewichtszunahme verkalkt, das Volum der Luft um ein Sechstheil ungefähr vermindert werden, und die rückständige Luft war von der s. g. fixen verschieden, aber unathembar, die Verbrennung nicht unterhaltend; aus Priestley's und aus Lavoisier's eigenen Versuchen wisse man, daß der in der angegebenen Art entstandene Quecksilberkalk eine Verbindung des Metalles mit einer reineren und athembareren Luft, als die gemeine, sei; Zumischung der durch stärkere Hitze aus dieser Verbindung wieder ausgetriebenen Luft zu jener rückständigen gebe wiederum Luft von den Eigenschaften der gemeinen. Durch Zersetzung und Wiederzusammensetzung sei also nachgewiesen, daß von der atmosphärischen Luft, wie schon früher angekündigt, fünf Sechstheile das Athmen und Verbrennen nicht zu unterhalten vermögen und nur das Uebrige, das sei ein Fünftheil des Volumes der atmosphärischen Luft, athembar sei. Ein Versuch, bei welchem ein Thier in

*) Als im Mai 1777 vor der Akademie gelesen in die Memoiren derselben für dieses Jahr aufgenommen.

einem abgeschlossenen Luftraum bis zum Ersticken geathmet hatte, ergab, daß dabei ein Sechstheil der Luft zu fixer Luft oder Kreidesäure (welche Bezeichnung für die Kohlensäure Lavoisier jetzt annahm) umgewandelt wurde und die nach Absorption der letzteren rückständige Luft dieselben Eigenschaften besaß, wie die nach der Verkalkung von Metallen zurückbleibende. Lavoisier bespricht, daß diese Umwandlung des athembaren Theiles der Luft in der Lunge selbst oder nach Absorption durch das Blut vor sich gehen könne; er erörtert, weßhalb das Letztere als das Wahrscheinlichere betrachtet werden könne, und spricht als seine Ansicht aus, daß wohl beide Vorgänge statt haben. — Ferner eine Abhandlung über das Verbrennen von Kerzen in atmosphärischer und in eminent athembarer Luft. Hier wird von der Zusammengesetztheit der Luft, als der bis in die neueste Zeit herrschenden Ansicht über die Einfachheit derselben entgegen durch die vorhergehenden Abhandlungen Lavoisier's nachgewiesen, ausgegangen, unter Angabe, daß der Gehalt derselben an eminent athembarer Luft, welcher Priestley die sehr wenig geeignete Bezeichnung der dephlogistisirten gegeben habe, etwa ein Viertheil ihres Volumes betrage. Es wird daran erinnert, daß man bei der Verbrennung von Kerzen in einem abgesperrten Luftraum eine Verminderung des Volumes der Luft zu beobachten geglaubt habe; Lavoisier beschreibt Versuche, nach welchen über Quecksilber abgesperrte Luft bei dem Brennen von Wachskerzen in ihr bis zum Verlöschen keine merkliche Volumveränderung erleide, wohl aber theilweise zu Kreidesäure werde. Er spricht sich gegen die von Priestley u. A. vertretene Ansicht aus, daß hierbei eine Beladung der Luft mit Phlogiston vor sich gehe, mit dem Bemerken, daß er auf dem Punkte stehe, durch eine Reihe von Versuchen die Stahl'sche Lehre von dem Phlogiston zu bekämpfen, und die da geltend zu machenden Einwürfe auch die Ansichten Priestley's treffen werden. Bei dem Verbrennen von Kerzen in gemeiner Luft werde nicht die ganze Menge der darin enthaltenen athembaren verzehrt, und selbst bei dem Verbrennen in reiner athembarer bleibe ein Theil

derselben unverändert, folgert er ferner noch aus den von ihm mitgetheilten Versuchen, und schließlich als hauptsächlichste Ergebnisse dieser Untersuchung, daß die zu drei Viertheilen in die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft eingehende s. g. Mofette keinen Antheil an den Verbrennungsvorgängen nehme, bei diesen nur die s. g. dephlogistisirte Luft zur Einwirkung komme, unter wenig vollständiger (nur $^2/_5$ von ihr betragender) Verzehrung durch brennende Kerzen, vollständigerer durch Phosphor, anscheinend ganz vollständiger durch den Pyrophor. Als etwas auch noch sich Ergebendes, später eingehender zu Erörterndes wird endlich erwähnt, daß die bei der Verbrennung durch Kerzen auftretende Kreidesäure entstehe durch Verbindung der aus den Kerzen sich entwickelnden brennbaren Luft mit der verzehrten eminent athembaren unter Ausscheidung eines beträchtlichen Theiles der in beiden Luftarten enthaltenen Feuermaterie. — Dann eine Abhandlung über die Auflösung des Quecksilbers in der Vitriolsäure und über die Zerlegung der letzteren in luftförmige schweflige Säure und eminent athembare Luft, welche letztere durch stärkeres Erhitzen des entstandenen Quecksilbersalzes gemischt mit etwas schwefliger Säure ausgetrieben wurde; eine Abhandlung über die Vereinigung des Alauns mit kohligen Substanzen und über die Veränderungen, welche die Luft durch das Brennen des Pyrophors in ihr erleidet, worin Lavoisier die Bildung des Pyrophors als auf einer Reduction der Vitriolsäure des Alauns zu Schwefel, die Entwickelung von Kreidesäure als auf der Vereinigung von Kohle mit der in der Vitriolsäure enthaltenen athembaren Luft, die gleichzeitige Entwickelung einer besonderen brennbaren Luftart als auf dem Uebergange von kohliger Substanz in die Form einer elastischen Flüssigkeit, die Einwirkung des Pyrophors auf die Luft als auf Wiederbildung von Vitriolsäure auf Kosten des Gehaltes der Luft an ihrem athembaren Bestandtheil beruhend erklärte; endlich eine Abhandlung über die Umwandlung der Eisenkiese zu Vitriol, welche dieselbe dahin erklärt, daß die Eisenkiese aus Schwefel und Eisen bestehen und bei jener Umwandlung der

Schwefel sich mit dem athembaren Bestandtheile der Luft zu Vitriolsäure verbinde, die in dem Maße, wie sie sich bilde, das Eisen zu Vitriol löse.

Noch zwei wichtige Abhandlungen Lavoisier's sind in die Memoiren der Pariser Akademie für 1777 aufgenommen: eine mehr physikalische aber namentlich auch für die Auffassung der Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen einflußreiche über die Verbindungen der Feuermaterie (des Wärmestoffes) mit den verdampfbaren Flüssigkeiten und über die Bildung der luftförmigen elastischen Flüssigkeiten, in welcher Abhandlung der Gehalt an gebundener Wärme in allen Flüssigkeiten der letzteren Art erörtert wird; und eine über die Verbrennung im Allgemeinen, welche etwas ausführlichere Berichterstattung erheischt. Ermuthigt durch einige vorausgeschickte Betrachtungen über die eigentliche Bedeutung und den Nutzen von Systemen in den Naturwissenschaften wagt es Lavoisier, der Akademie eine neue Verbrennungstheorie vorzulegen oder vielmehr, da er sich stets Zurückhaltung auferlege, eine Hypothese, nach welcher sich alle Verbrennungs- und Verkalkungsvorgänge und theilweise selbst die das Athmen der Thiere begleitenden Erscheinungen in sehr befriedigender Weise erklären, und deren Grundlage er bereits in seinen Opuscules physiques et chymiques gegeben habe, damals noch nicht mit dem ganzen Vertrauen in die Richtigkeit dieser, der Lehre Stahl's geradezu entgegengesetzten Ansicht, zu welchem er inzwischen gekommen sei. Lavoisier geht nun die einzelnen bei der Verbrennung statthabenden Vorgänge durch: daß hierbei stets Wärme- oder Lichtstoff frei werde, daß die Verbrennung nur durch wenige Luftarten oder vielmehr nur durch die von Priestley als dephlogistisirte, von ihm selbst jetzt als reine Luft bezeichnete unterhalten werde; daß die letztere hierbei zersetzt (Wärmestoff aus ihr ausgeschieden) werde und das Gewicht des verbrennenden Körpers genau um das der zersetzten (verzehrten) reinen Luft zunehme; daß verbrennende Körper hierbei jedesmal eine Säure entstehen lassen; daß die Verkalkung der Metalle etwas den eigentlichen Verbrennungen ganz Ana-

loges sei. Die verschiedenen Vorgänge der Verkalkung und Verbrennung erklären sich nach Stahl's Hypothese in sehr glücklicher Weise, aber mit ihrer Erklärung und Dem, was sie für die Annahme des Phlogistons in den Metallen, dem Schwefel u. s. w. sagen, bewegen sich die Anhänger dieser Hypothese in einem unzulässigen Zirkel; wenn ohne die Annahme des Phlogistons die Vorgänge sich eben so gut erklären lassen, müsse Stahl's System durch und durch erschüttert werden. Nun wird die Theorie entwickelt, daß Verbrennung und Verkalkung auf dem Eingehen der Substanz, die zusammen mit Wärmestoff die reine Luft bilde, in Verbindung mit dem verbrennenden oder sich verkalkenden Körper beruhe, welcher letztere auf Grund größerer Verwandtschaft jene Substanz dem Wärmestoff entziehe und diesen frei werden lasse; und daß Dies der Fall sei, wird durch Hinweis auf hierbei festzustellende quantitative Verhältnisse bewiesen. Die reine Luft, Priestley's dephlogistisirte Luft, sei der wahre und vielleicht der einzige verbrennende Körper; es sei nicht nöthig, in allen s. g. brennbaren Körpern einen Gehalt an gebundener Feuermaterie anzunehmen, und auch nicht mit Stahl zu behaupten, daß ein Körper Etwas verliere während er an Gewicht zunehme. Einige weitere Erörterungen, namentlich bezüglich des Athmens: daß dasselbe etwas der Verbrennung Analoges und in dieser Weise die Ursache der thierischen Eigenwärme sei, schließen die Darlegung des neuen Systemes, bezüglich dessen Lavoisier noch bemerkt, daß er bei diesem Angriff auf Stahl's Lehre nicht an die Stelle derselben eine streng bewiesene Theorie zu setzen beabsichtige, sondern nur eine ihm wahrscheinlicher, den Naturgesetzen entsprechender dünkende und minder gezwungene Erklärungen und weniger Widersprüche enthaltende.

Die nächste uns in Betracht kommende Abhandlung Lavoisier's ist eine in die Memoiren der Pariser Akademie für 1778 aufgenommene: allgemeine Betrachtungen über die Natur der Säuren und über die Bestandtheile dersel

ben*). Lavoisier knüpft hier an den früher erbrachten Nachweis an, daß die von Priestley als dephlogistisirte Luft bezeichnete Substanz in die Zusammensetzung mehrerer Säuren eingehe, und er kündigt an, daß vervielfachte Versuche ihn zu der Erkenntniß geführt haben, diese Substanz sei der das Sauersein bedingende, allen Säuren gemeinsame Bestandtheil derselben. Diese Substanz wolle er demgemäß von jetzt an als das säurende oder, wenn man ein griechisches Wort vorziehe, als das oxygine Princip bezeichnen. Dieses Princip also sei es, welches aller Wahrscheinlichkeit nach zusammen mit Wärme- und Lichtstoff die reinste oder Priestley's dephlogistisirte Luft bilde, gewiß aber durch Verbindung mit Kohle, Schwefel, Salpeterluft, Phosphor, Metallen die Kreidesäure, Vitriolsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Metallkalke. Der Gehalt an diesem Princip lasse sich auch noch für andere Säuren nachweisen; bei den der sauren Gährung unterliegenden vegetabilischen Substanzen werde es zur Bildung der da entstehenden, je nach der Verschiedenheit der dieser Gährung fähigen Substanzen selbst verschiedenen Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft aufgenommen; für die Hervorbringung noch anderer Säuren müsse man das säurende Princip in Form einer bereits eingegangenen Verbindung in Anwendung bringen. Dieses geschehe namentlich bei der von Bergman beschriebenen Darstellung der (später als identisch mit der Oxalsäure erkannten) s. g. Zuckersäure durch Behandlung des Zuckers mit Salpetersäure, und in ähnlicher Weise lassen sich, wie er in späteren Mittheilungen zeigen werde, aus vielen animalischen (Horn, Seide, Lymphe, Wachs z. B.), vegetabilischen (flüchtigen und fetten Oelen, Manna, Stärkmehl) und mineralischen Substanzen (außer aus dem Arsenik auch aus dem Eisen, wie Lavoisier in dieser Abhandlung wiederholt angiebt) Säuren darstellen.

---

*) Als der Akademie vorgelegt im September 1777 und gelesen im November 1779 wurde diese Abhandlung 1781 in den Memoiren der Akademie für 1778 veröffentlicht.

Lavoisier erinnert daran, daß die Salpetersäure eine Verbindung von Salpeterluft und säurendem Princip sei, die rauchende mehr von der ersteren, die nur weiße Dämpfe gebende mehr von dem letzteren enthalte; er selbst gebrauche für seine Versuche immer Säure von derselben Zusammensetzung, welche er angiebt, und kenne dadurch die Menge des säurenden Principes, welche in der bei einer Operation angewendeten Quantität der Säure enthalten sei. Von ihm beschriebene Versuche über die Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker leiten ihn zu dem Resultat, daß die Zuckersäure sich durch die Vereinigung des Zuckers mit nahezu einem Drittheil seines Gewichtes an säurendem Princip bilde; die bei der Operation auftretende Kreidesäure stamme aus der Zuckersäure durch Zersetzung derselben, und für die Zusammensetzung des Zuckers ergebe sich, daß er eine Verbindung aus einer kleinen Menge brennbarer Luft mit einer großen Menge kohliger Substanz sei. Lavoisier faßt dann noch einmal zusammen, was den gemeinsamen Gehalt der Säuren und Metallkalke an säurendem oder oxyginem Princip, die aus seinen Versuchen zu folgernde ungleich große Verwandtschaft des letzteren zu verschiedenen Substanzen, die Mannichfaltigkeit der noch zu erwartenden Säuren und die Wichtigkeit der Anwendung der Salpetersäure als einer ihrer Zusammensetzung nach gut bekannten Säure für die Analyse vegetabilischer Substanzen betrifft, und er schließt mit dem Ausspruch, möglicher Weise sei die kohlige Substanz (d. i. was später als Kohlenstoff bezeichnet wurde) in den Vegetabilien ganz fertig gebildet enthalten und resultire dieselbe nicht, wie man Dies bis dahin geglaubt habe, erst aus der Einwirkung des Feuers.

In den Memoiren der Pariser Akademie für 1778 findet sich keine andere uns hier in Betracht kommende, in den für 1779*) keine Abhandlung Lavoisier's. Die für 1780**)

*) Sie wurden 1782 veröffentlicht.

**) Sie wurden 1784 veröffentlicht.

enthalten zunächst eine über einige Flüssigkeiten, welche bei einem die mittlere Temperatur nur wenig übersteigendem Wärmegrad in Luftform gebracht werden können; auch bei ihr verweilen wir nicht, wie viel Interesse sie auch, namentlich was die hier benutzten Apparate betrifft, für die Fortschritte der Untersuchungen über die Dämpfe bietet. Ferner eine über verschiedene Verbindungen der Phosphorsäure *), worin vor der Bildung dieser Säure bei dem Verbrennen des Phosphors der Entstehung von Vitriolsäure bei dem Verbrennen des Schwefels als einer allgemein bekannten Thatsache gedacht, als Hauptsache die Einwirkung der Phosphorsäure auf verschiedene Substanzen beschrieben wird. Sodann eine **) über ein eigenthümliches Verfahren, den Phosphor ohne Verbrennung zu Phosphorsäure umzuwandeln, worin er die Darstellung dieser Säure mittelst Salpetersäure beschreibt; Lavoisier erklärt hier die dabei constatirten Vorgänge nach seiner Theorie und bemerkt dann noch, er begreife, daß die Vertheidiger der Stahl'schen Lehre eine andere, ganz annehmbar erscheinende Erklärung für diese Vorgänge geben werden, indem sie eine Ersetzung des Phlogistons im Phosphor durch das in der Salpetersäure enthaltene säurende Princip und eine Phlogistisirung dieser Säure annehmen; wenn er auch weit davon entfernt sei, zu behaupten, daß diese Erklärung bei dem dermaligen Zustande der Kenntnisse eine unhaltbare sei, setze dieselbe doch Unbewiesenes voraus, nämlich daß die rauchende Salpetersäure mehr Phlogiston enthalte als die nicht rauchende, und daß dieses Mehr an Phlogiston aus dem Phosphor stamme; übrigens habe er bei der Aufstellung seiner eigenen Theorie Nichts weiter versprochen, als daß man von der durch Stahl gemachten Annahme eines als Phlogiston bezeichneten besonderen Princips bei der Erklärung der chemischen Vorgänge absehen könne, und mehr und mehr hoffe er, dieses Versprechen erfüllen zu können.

---

*) Als gelesen im November 1780.
**) Als im März 1780 gelesen.

In die Memoiren der Pariser Akademie für 1780 ist endlich auch noch eine Abhandlung von Lavoisier und Laplace über die Wärme aufgenommen, deren ich in dem Nachfolgenden zu erwähnen habe, denn diese Untersuchung wurde jener Akademie erst mehrere Jahre später vorgelegt. Das Zurückdatiren von Abhandlungen, in dem Sinne wie er S. 150 (Anmerkung) erläutert wurde, erreicht für die jetzt zu besprechende Zeit von Lavoisier's Thätigkeit fast seinen Höhepunkt, und ich darf nicht mehr seine Arbeiten in der Reihenfolge, welche ihnen in den Schriften der genannten gelehrten Gesellschaft gegeben und auch noch in der neuesten Ausgabe der Werke Lavoisier's festgehalten ist, besprechen. Eine ganze Anzahl wichtigster Abhandlungen in den Memoiren für 1781 und 1782 wurde der Pariser Akademie erst beträchtlich viel später mitgetheilt. Einiger in diesen Jahrgängen enthaltener, welche später zu setzen weder ausdrückliche Angaben noch andere bestimmtere Anhaltspunkte einen Grund bieten, ist hier zu gedenken. Zunächst der in die Memoiren für 1781*) aufgenommenen, durch Scheele's Schrift von der Luft und dem Feuer veranlaßten Betrachtungen Lavoisier's über die Verkalkung und die Verbrennung; sie geben einen Bericht über die Versuche des ersteren Chemikers, unter Geltendmachung der Ansprüche Lavoisier's auf die Erkenntniß einzelner Gegenstände als eine von Diesem schon vorher gemachte**), und eine Kritik der Ansichten Scheele's (über

*) Dieselben wurden 1784 veröffentlicht.

**) Lavoisier citirt, wo er sich auf eigene Arbeiten bezieht, den Jahrgang der Memoiren der Pariser Akademie, in welche eine der ersteren aufgenommen war. Ich will hier nicht noch einmal auf Das zurückkommen, was als Datum dieser Arbeiten, wie sie hier zur Kenntniß der Chemiker gebracht wurden, das Jahr der Veröffentlichung des betreffenden Jahrganges, theilweise mindestens, als das richtigere erscheinen läßt. Nur bezüglich seiner Bemerkung, daß er schon von 1773 an einen Theil der Versuche mitgetheilt habe, aus welchen er gerade so wie Scheele auf die Zusammengesetztheit der atmosphärischen Luft aus zwei ganz verschiedenen elastischen Flüssigkeiten geschlossen habe, muß ich an das S. 163 ff. Gesagte erinnern. Ueber die Zeit der Ausführung und der Veröffentlichung von Scheele's Untersuchungen vgl. S. 76.

diese habe ich S. 76 ff. berichtet), welche die letzteren als complicirt und unwahrscheinlich, und als widerlegt, sobald die Gewichtsverhältnisse mit in Betracht gezogen werden, nachweist. Dann der in die Memoiren für 1782*) aufgenommenen Abhandlung über ein Mittel, die Einwirkung des Feuers und der Hitze bei chemischen Operationen beträchtlich zu verstärken; das Mittel ist, Sauerstoffgas auf eine glühende Kohle (wie schon Priestley u. A. empfohlen hatten) oder in eine Glasbläserlampe zu leiten, und des Gedankens, die Verbrennung eines Stromes von brennbarer Luft in einem von Sauerstoffgas zur Erzeugung hoher Hitzegrade anzuwenden, geschieht darin bereits Erwähnung; eine Beanspruchung der selbstständigen Entdeckung des Sauerstoffgases für Lavoisier findet sich aber auch hier, und zwar zuerst: Ostern 1775 habe er die einige Monate früher mit Trudaine gemachte Entdeckung einer bis dahin unbekannten, durch Reduction des Quecksilberpräcipitates per se erhaltenen Luftart zur Kenntniß des Publicums gebracht, welche Luftart Priestley nahezu in derselben Zeit wie er, und wie er glaube selbst vor ihm, entdeckt**), hauptsächlich aus der Verbindung der Mennige und mehrerer anderer Substanzen mit Salpetersäure dargestellt und als dephlogistisirte Luft benannt habe (vgl. S. 160 f.). Auf die in den Memoiren für 1782 und 1783***) veröffentlichten Abhandlungen über die Einwirkung sehr starker, durch Anwendung von Sauerstoffgas hervorgebrachter Hitze auf verschiedene Mineralsubstanzen hier einzugehen, giebt der Inhalt derselben keine Veranlassung ab; bezüglich anderer, für unsere Betrachtung mehr Interesse bietender Abhandlungen Lavoisier's, die in den Memoiren für

*) Sie wurden 1785 veröffentlicht.

**) Später, 1789 in seinem Traité de chimie, hat Lavoisier nicht einmal mehr die Priorität der Entdeckung in dieser Weise für Priestley gewahrt, sondern von dem Sauerstoff als der Luftart gesprochen, welche durch Priestley, Scheele und ihn fast zu derselben Zeit entdeckt worden sei.

***) Die letzteren wurden 1786 veröffentlicht.

1781 bis 1783 enthalten sind, ist aber zu beachten, daß er für die Abfassung derselben durch das Bekanntwerden mit einer bis zum Sommer 1783 ihm verborgen gebliebenen Thatsache von größter Wichtigkeit und die richtige Deutung derselben erst befähigt wurde.

Lavoisier hatte bis dahin seine neue Theorie als eine hingestellt, welche die unbewiesene Annahme des Phlogistons entbehrlich mache und dabei doch für die Verbrennungs- und Verkalkungsvorgänge eine genügende Erklärung gebe. Diese Art der Bekämpfung der Phlogistontheorie war eine ziemlich unwirksame geblieben: kein namhafter Chemiker hatte ihm zugestimmt. Wohl aber waren die Anhänger der Phlogistontheorie zu der Vertheidigung derselben wach gerufen; die schon länger bekannten und die neu entdeckten Thatsachen suchte man, soweit sie den Einzelnen als erhebliche erschienen, im Einklang mit der hergebrachten Lehre oder unter Abänderung derselben, so daß die Annahme des Phlogistons doch immer noch als eine nothwendige, vortheilhafte oder mindestens zulässige gewahrt werde, mit mehr oder weniger Erfolg zu deuten. Ich bespreche diese Versuche, die Phlogistontheorie aufrecht zu erhalten, hier nicht noch einmal eingehender; schon aus der Berichterstattung über die Ansichten der hervorragenderen unter den letzten Anhängern dieser Theorie und über den Zustand des chemischen Wissens vor dem Sturze derselben ist uns, was innerhalb der hier gesteckten Grenzen darüber angegeben werden kann, in genügender Weise bekannt. Aber Etwas war auch damals bereits festgestellt, was sich nach der Phlogistontheorie besser erklärte als nach Lavoisier's neuem System: es war die Bildung der Lösungen von Metallen in Säuren unter Entwickelung von brennbarer Luft. Darüber, daß in allen Lösungen von Metallen in Säuren das Metall verkalkt mit der Säure verbunden ist, war damals bereits kaum bei Einem noch ein Zweifel; diese Wahrheit war von Bergman ganz allgemein und in bestimm-

tester Weise ausgesprochen worden (vgl. S. 102 und S. 143 Anmerk.) Die Anhänger der alten Lehre konnten, im Wesentlichen so wie es Cavendish (vgl. S. 69) gethan hatte, erklären, wie die Verkalkung der Metalle bei dem Lösen derselben in Säuren vor sich gehe: unter Austreten des in den Metallen enthaltenen Phlogistons, so daß dieses entweder — für sich oder in Verbindung mit Wasser — als brennbare Luft zum Vorscheine komme, oder daß es sich mit einem Theile der angewendeten Säure zu einer s. g. phlogistisirten Säure vereinige. Die letztere Art der Lösung eines Metalles in einer Säure hatte Lavoisier richtig gedeutet, dahin nämlich, daß dabei der angewendeten Säure Sauerstoff entzogen werde: so bei der Untersuchung der Lösung des Quecksilbers in Salpetersäure (vgl. S. 169 f.) oder in Vitriolsäure (vgl. S. 174). Aber bezüglich der ersteren Art der Lösung eines Metalles in einer Säure blieb er auf die Vermuthung beschränkt, daß auch hier ein Reductionsproduct der angewendeten Säure entstehen möge. Daß bei jeder Lösung eines Metalles in einer Säure die sich entwickelnde Luftart aus der angewendeten Säure durch Zersetzung derselben stamme und je nach der Natur der Säure andere Eigenschaften habe, sagte er ausdrücklich in der ersteren der beiden Abhandlungen, an welche so eben zu erinnern war (der S. 168 ff. besprochenen); und in der Abhandlung über den Pyrophor (vgl. S. 174) fand er nicht nur eine bei der Verbrennung Kohlensäure gebende brennbare Luft (es war Kohlenoxyd) von der bei der Lösung von Metallen in Säuren sich entwickelnden verschieden, sondern glaubte er für die letztere selbst wieder mehrere Arten, je nach der Bereitung mittelst Vitriolsäure oder Salzsäure, unterscheiden zu sollen, und hielt er es für wahrscheinlich, daß jede dieser Arten bei ihrer Verbrennung wieder eine ähnliche Säure gebe, wie die, welche zu ihrer Bereitung gedient hatte. Im Zusammenhange mit solchen Ansichten sprach er in der Abhandlung über die Verbrennung, über welche S. 175 f. zu berichten war, die Behauptung aus, daß bei jeder eigentlichen Verbrennung der verbrannte Körper durch

1781 bis 1783 enthalten sind, ist aber zu beachten, daß er für die Abfassung derselben durch das Bekanntwerden mit einer bis zum Sommer 1783 ihm verborgen gebliebenen Thatsache von größter Wichtigkeit und die richtige Deutung derselben erst befähigt wurde.

Lavoisier hatte bis dahin seine neue Theorie als eine hingestellt, welche die unbewiesene Annahme des Phlogistons entbehrlich mache und dabei doch für die Verbrennungs- und Verkalkungsvorgänge eine genügende Erklärung gebe. Diese Art der Bekämpfung der Phlogistontheorie war eine ziemlich unwirksame geblieben: kein namhafter Chemiker hatte ihm zugestimmt. Wohl aber waren die Anhänger der Phlogistontheorie zu der Vertheidigung derselben wach gerufen; die schon länger bekannten und die neu entdeckten Thatsachen suchte man, soweit sie den Einzelnen als erhebliche erschienen, im Einklang mit der hergebrachten Lehre oder unter Abänderung derselben, so daß die Annahme des Phlogistons doch immer noch als eine nothwendige, vortheilhafte oder mindestens zulässige gewahrt werde, mit mehr oder weniger Erfolg zu deuten. Ich bespreche diese Versuche, die Phlogistontheorie aufrecht zu erhalten, hier nicht noch einmal eingehender; schon aus der Berichterstattung über die Ansichten der hervorragenderen unter den letzten Anhängern dieser Theorie und über den Zustand des chemischen Wissens vor dem Sturze derselben ist uns, was innerhalb der hier gesteckten Grenzen darüber angegeben werden kann, in genügender Weise bekannt. Aber Etwas war auch damals bereits festgestellt, was sich nach der Phlogistontheorie besser erklärte als nach Lavoisier's neuem System: es war die Bildung der Lösungen von Metallen in Säuren unter Entwickelung von brennbarer Luft. Darüber, daß in allen Lösungen von Metallen in Säuren das Metall verkalkt mit der Säure verbunden ist, war damals bereits kaum bei Einem noch ein Zweifel; diese Wahrheit war von Bergman ganz allgemein und in bestimm-

tester Weise ausgesprochen worden (vgl. S. 102 und S. 143 Anmerk.) Die Anhänger der alten Lehre konnten, im Wesentlichen so wie es Cavendish (vgl. S. 69) gethan hatte, erklären, wie die Verkalkung der Metalle bei dem Lösen derselben in Säuren vor sich gehe: unter Austreten des in den Metallen enthaltenen Phlogistons, so daß dieses entweder — für sich oder in Verbindung mit Wasser — als brennbare Luft zum Vorscheine komme, oder daß es sich mit einem Theile der angewendeten Säure zu einer s. g. phlogistisirten Säure vereinige. Die letztere Art der Lösung eines Metalles in einer Säure hatte Lavoisier richtig gedeutet, dahin nämlich, daß dabei der angewendeten Säure Sauerstoff entzogen werde: so bei der Untersuchung der Lösung des Quecksilbers in Salpetersäure (vgl. S. 169 f.) oder in Vitriolsäure (vgl. S. 174). Aber bezüglich der ersteren Art der Lösung eines Metalles in einer Säure blieb er auf die Vermuthung beschränkt, daß auch hier ein Reductionsproduct der angewendeten Säure entstehen möge. Daß bei jeder Lösung eines Metalles in einer Säure die sich entwickelnde Luftart aus der angewendeten Säure durch Zersetzung derselben stamme und je nach der Natur der Säure andere Eigenschaften habe, sagte er ausdrücklich in der ersteren der beiden Abhandlungen, an welche so eben zu erinnern war (der S. 168 ff. besprochenen); und in der Abhandlung über den Pyrophor (vgl. S. 174) fand er nicht nur eine bei der Verbrennung Kohlensäure gebende brennbare Luft (es war Kohlenoxyd) von der bei der Lösung von Metallen in Säuren sich entwickelnden verschieden, sondern glaubte er für die letztere selbst wieder mehrere Arten, je nach der Bereitung mittelst Vitriolsäure oder Salzsäure, unterscheiden zu sollen, und hielt er es für wahrscheinlich, daß jede dieser Arten bei ihrer Verbrennung wieder eine ähnliche Säure gebe, wie die, welche zu ihrer Bereitung gedient hatte. Im Zusammenhange mit solchen Ansichten sprach er in der Abhandlung über die Verbrennung, über welche S. 175 f. zu berichten war, die Behauptung aus, daß bei jeder eigentlichen Verbrennung der verbrannte Körper durch

das Zutreten der Substanz, welche sein Gewicht größer werden lasse, zu einer Säure umgewandelt werde. Und die vorgefaßte Meinung, auch bei der Verbrennung der mittelst Metalle und wässeriger Säuren entwickelten brennbaren Luft müsse eine Säure resultiren, ließ ihn bei seinen im Herbst 1777 wie im Winter 1781 auf 1782 zur Feststellung, was bei dieser Verbrennung entstehe, unternommenen Versuchen (er selbst hat später über sie Mittheilung gemacht) einfach Nichts finden, was hierüber Aufschluß gegeben hätte (bei den letzteren Versuchen wurde die schöne Wahrnehmung gemacht, daß auch ein Strom von Sauerstoffgas in einer Atmosphäre von brennbarer Luft mit Flamme brennt); die Anwendung von Wasser und den wässerigen Lösungen alkalischer Substanzen, um das erwartete Verbrennungsproduct zu binden, ließ ihn Das, was dabei sich bildet, nicht erkennen.

Die Geschichte dieser Erkenntniß, welche die Grundlage der Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers gewesen ist, bezeichnete Lavoisier später selbst (1789, in seinem Traité de chimie) als eine bestrittene. Sie ist es in der That, noch darüber hinaus wie Lavoisier es meinte, welcher da wohl zunächst eine Bestreitung der von ihm selbst erhobenen Ansprüche im Sinne hatte. Die Geschichte der Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers ist eine ziemlich verwickelte, und sie hier in der Ausführlichkeit darzulegen, welche sie verdient, und meine Ansicht bezüglich ihrer in genügender Weise zu begründen, würde die Grenzen, welche ich für dieses Buch einzuhalten habe, überschreiten lassen; an einem anderen Orte*) gebe ich die Einzelnheiten dieser Geschichte und die nöthigen Belege für Das, was ich in dem Folgenden nur nach den Hauptpunkten resumiren darf, immerhin aber soweit etwas eingehender zu besprechen habe, als die Entdeckung der Zusammensetzung des

*) In dem dritten Stücke meiner Beiträge zur Geschichte der Che-

Wassers für den Abschluß des chemischen Systemes Lavoisier's Bedeutung hat.

Daß bei der zwischen gewissen Metallen und Säuren stattfindenden Einwirkung eine Luftart entwickelt wird, welche brennbar ist und mit gewöhnlicher Luft gemischt bei Annäherung einer Flamme explodirt, war bereits im siebenzehnten Jahrhundert bekannt. Von anderen brennbaren Luftarten wurde die in der angegebenen Weise entwickelte nicht als wesentlich verschieden betrachtet, und auch später noch, nach der Unterscheidung mehrerer Luftarten als durchaus ungleichartiger Körper, wurde Eine brennbare Luft als existirend angenommen, und bei der Besprechung von Versuchen mit derselben findet man zwar öfters angegeben, wie die angewendete brennbare Luft bereitet war, öfters aber auch eine derartige Angabe, als nicht erheblich in Betracht kommend, fehlend. Namentlich gilt Dies noch für Priestley, welcher 1775 angab, daß brennbare Luft mit s. g. dephlogistisirter gemischt stärker explodire, als mit gemeiner Luft gemischt, und daß die stärkste Explosion statt habe bei Entzündung eines Gemisches, das zu $^2/_3$ Volum aus brennbarer, zu $^1/_3$ aus dephlogistisirter Luft bestehe.

Was bei der Entzündung der brennbaren Luft resultire, blieb zunächst unbekannt. Der vergeblichen Versuche, Dies zu erkennen, welche Lavoisier wiederholt anstellte, wurde bereits (S. 184) gedacht; die Andeutungen über die Natur des Productes dieser Verbrennung, welche sich bis dahin aus Beobachtungen Anderer hätten entnehmen lassen, waren unbeachtet und unbenutzt geblieben. Priestley veröffentlichte 1777 eine Mittheilung Warltire's an ihn, daß nach dem Erlöschen der Flamme von brennbarer Luft, welche man in einem mit Wasser abgesperrten Luftraume brennen ließ, Etwas wie ein Nebel sich zeigte; Macquer erwähnte 1778 der Wahrnehmung, daß ein in die Flamme der brennbaren Luft gehaltener kalter Körper sich mit Wasser beschlug; bei Versuchen von Warltire und

Priestley, welche in der ersten Hälfte des Jahres 1781 über die, mittelst des electrischen Funkens in geschlossenen Gefäßen eingeleitete Explosion eines Gemisches von brennbarer und gemeiner Luft angestellt und bald bekannt wurden, blieb auch nicht unbemerkt, daß die innere Wandung des Gefäßes nach der Explosion mit Feuchtigkeit beschlagen war. Das bei diesen Versuchen sich zeigende Wasser wurde, soweit der Ursprung desselben überhaupt sich in Betracht gezogen findet, lediglich als aus der angewendeten Luft ausgeschiedene Feuchtigkeit angesehen; davon, daß bei diesen Explosionen eine rußige Substanz zum Vorschein komme, war auch die Rede; für Warltire hatten diese Versuche wesentlich in der Richtung Bedeutung, daß durch sie die Vermuthung geprüft und anscheinend bestätigt werde, das Entweichen der in dem Gefäße bei der Explosion frei werdenden Wärme sei von einer Verminderung des Gewichtes desselben begleitet, während Priestley ihnen lediglich als unterhaltenden Experimenten Beachtung schenkte.

An die zuletzt besprochenen Versuche knüpften die Untersuchungen von Cavendish an, über welche S. 71 f. berichtet wurde; angegeben habe ich da bereits, daß und wie er es feststellte, bei Verbrennung der durch Lösen von Metallen in Säuren entwickelten brennbaren Luft werde diese und der verzehrte Theil der gemeinen Luft oder die verzehrte dephlogistisirte Luft ohne Gewichtsverlust zu Wasser umgewandelt, und Wasser sei das Product der Verbrennung der ersteren Luftart.

Cavendish selbst hat angegeben, daß seine Versuche, welche auf die Explosion der brennbaren Luft mit gemeiner und mit dephlogistisirter Luft Bezug haben, alle im Sommer 1781 angestellt worden seien und daß er Priestley von ihnen Kenntniß gegeben habe. — Bekanntschaft Priestley's mit diesen Versuchen ergiebt sich dann auch aus einer Abhandlung des Letzteren über das Phlogiston und die scheinbare Umwandlung von Wasser in Luft, welche Abhandlung, vom April 1783 datirt, im Juni desselben Jahres vor der Königlichen Gesellschaft zu London gelesen wurde. Priestley erwähnte hier, daß nach

der Ansicht Watt's Wasser durch sehr starkes Erhitzen des Dampfes zu Luft umwandelbar sein möge, und beschrieb dann Versuche über anscheinende Umwandlung des Wassers in Luft bei dem Erhitzen des ersteren unter Anwendung von irdenen (porösen) Apparaten. Weiterhin nahm er Bezug auf Cavendish's Versuch über die Rückverwandlung der Luft in Wasser durch Zersetzung der ersteren mittelst zugefügter brennbarer Luft, und sprach er von eigenen hierüber angestellten Versuchen, welche auch ihm ergeben hätten, daß bei der Explosion eines Gemisches von brennbarer und dephlogistisirter Luft, selbst wenn beide Luftarten nicht mit Wasser in Berührung gewesen seien, Wasser zum Vorscheine komme, dessen Gewicht, direct bestimmt, dem der zersetzten (verschwundenen) Luft zu entsprechen scheine. Was Priestley als durch seine Versuche ergeben oder bestätigt betrachtete, konnte er aus ihnen selbst nicht abgeleitet haben; abgesehen davon, wie roh und unsicher seine Ermittelung der Menge des erhaltenen Wassers war und daß darüber, wie das Gewicht der verschwundenen Gase beurtheilt worden sei, jede Angabe fehlt, war Dies schon nach der Natur des Gasgemisches, mit welchem er operirte, unmöglich: nach seiner eigenen Aussage war die brennbare Luft für seine Versuche durch Erhitzen von Holzkohle (unter Mitwirkung von Wasserdampf, was aber damals nicht beachtet wurde) dargestellt, während die dephlogistisirte Luft durch Erhitzen von Salpeter bereitet war. Was ihm Cavendish über seine Versuche bezüglich der Verbrennung der durch Lösung von Metallen in Säuren erhaltenen brennbaren Luft mitgetheilt hatte, scheint Priestley als auch aus seinen eigenen, zur Prüfung dieser Resultate obenhin und unter Confusion der nach verschiedenen Weisen bereiteten Arten brennbarer Luft angestellten Versuchen sich ergebend angenommen zu haben.

Ohne Bezugnahme auf Cavendish, soweit sich ersehen läßt, theilte Priestley im März 1783 an Watt als Ergebniß seiner Versuche mit, daß bei der durch den electrischen Funken eingeleiteten Explosion eines abgeschlossenen Gemisches von

trockner dephlogistisirter und trockner brennbarer Luft die Luft zum Verschwinden gebracht werde, aber Wasser zum Vorscheine komme, dessen Gewicht dem der angewendeten Luft gleich sei. Watt setzte im April 1783 mehrere Freunde brieflich davon in Kenntniß, welche Schlußfolgerung bezüglich der Natur des Wassers er aus dieser Thatsache ziehe. Brennbare Luft sei (wie namentlich daraus hervorgehe, daß sie durch Metallkalke unter Reduction derselben absorbirt werde) Phlogiston selbst, und Wasser eine aus brennbarer Luft oder Phlogiston und dephlogistisirter Luft unter Verlust eines Theiles der latenten Wärme derselben gebildete Verbindung. Namentlich in einem gegen Ende April an Priestley nach London gerichteten Briefe legte Watt diese seine Theorie über die Natur des Wassers, zusammen mit seinen Vorstellungen über die der brennbaren Luft und die der dephlogistisirten Luft (daß dieselbe Wasser sei, welchem Phlogiston entzogen und Wärme- und Lichtstoff zugefügt sei) nebst der Erörterung einiger anderer sich anschließender Gegenstände, auch der Umwandlung von Wasser in Luft, dar. — In diesen Briefen ist zuerst die Ansicht ausgesprochen, daß das Wasser etwas Zusammengesetztes sei; kein Schriftstück liegt aus ebenso früher Zeit vor, in welchem dieselbe Schlußfolgerung als eine von Cavendish aus seinen Versuchen gezogene angegeben wäre. Was die von Watt als Bestandtheile des Wassers betrachteten Substanzen betrifft, so ist neben der dephlogistisirten Luft als dem einen, Phlogiston oder brennbare Luft als der andere genannt. Viel ist darüber discutirt worden, ob, was sich hier als Phlogiston oder brennbare Luft bezeichnet findet, als identisch mit Dem, was später Wasserstoff genannt wurde, zu nehmen sei. Ich bemerke bezüglich dieser Frage hier nur Folgendes. Von der Darstellungsweise für das als brennbare Luft Bezeichnete ist bei Watt nicht die Rede; er nahm offenbar wie Priestley die Existenz Einer brennbaren Luft an, und diese sei Phlogiston in Luftform. Das Phlogiston war ihm aber noch ein Grundstoff, welcher auch in den Metallen, der Kohle, dem Schwefel, dem Phosphor u. A. enthalten sei. Ausdrücklich hob Watt da-

mals wie später hervor, daß sich dephlogistisirte Luft mit Phlogiston auch zu Anderem als Wasser vereinigen könne; die fixe Luft (die Kohlensäure) hielt er z. B. für eine Verbindung aus denselben Bestandtheilen, welche er auch in dem Wasser annahm, und die phlogistisirte Luft (der Stickstoff) sei gleichfalls eine Verbindung aus Phlogiston und dephlogistisirter Luft.

Jener Brief Watt's an Priestley war zur Vorlage an die Königliche Gesellschaft zu London bestimmt. Die Vorlage unterblieb dann auf Watt's Wunsch, weil neuere Versuche Priestley's ihm die vermeintliche Umwandlung des Wassers in Luft in etwas anderem Licht erscheinen ließen als früher; der Inhalt des Briefes wurde indessen mehreren Mitgliedern jener Gesellschaft, darunter auch Cavendish's Freund Blagden bekannt. Letzterer hat später (in einem 1786 veröffentlichten Schreiben an Crell) angegeben, daß im Frühjahr 1783 ihm und einigen Anderen Cavendish als Resultat seiner Versuche mitgetheilt habe, dephlogistisirte Luft sei Wasser, das seines Brennbaren beraubt sei, und Wasser dephlogistisirte Luft, welchem Phlogiston zugetreten sei; und daß um dieselbe Zeit man die Nachricht nach London gebracht habe, Watt sei zu einer ähnlichen Ansicht gekommen. — Blagden setzte im Sommer 1783 in Paris Lavoisier von diesen Versuchen und Ansichten in Kenntniß (vgl. S. 142 Anmerk.), und Dieser stellte gemeinsam mit Laplace im Juni 1783 den Versuch an, in einem abgeschlossenen Raume zugeleitete brennbare Luft mittelst zugeleiteter dephlogistisirter Luft zu verbrennen. Wasser wurde in erheblicher Menge erhalten; daß das Gewicht desselben dem der verzehrten Luftarten entspreche, wurde eher indirect daraus geschlossen, daß bei dem Verschwinden der letzteren nichts Anderes als Wasser erhalten worden war, als aus einer directen Ermittelung. Von diesem Resultate machten Lavoisier und Laplace sofort der Pariser Akademie Mittheilung und zugleich von der Schlußfolgerung, daß das Wasser keine einfache Substanz sondern aus den beiden genannten Luftarten zusammengesetzt sei. — Zu demselben Resultate, was das Auftreten von Wasser bei dem Ver-

brennen der mittelst Eisen und verdünnter Vitriolsäure entwickelten brennbaren Luft betrifft, kam bald nachher Monge durch einen in ähnlicher Weise zu Mézières angestellten Versuch, bei welchem auch das Gewicht der verzehrten Gase mit größerer Sorgfalt festgestellt und eine sehr annähernd eben so große Menge Wasser erhalten wurde.

Lavoisier las dann im November 1783 vor der Pariser Akademie eine Abhandlung über die Natur des Wassers und über Versuche, welche zu beweisen scheinen, daß diese Substanz nicht ein eigentliches Element sondern der Zersetzung und Wiederzusammensetzung fähig ist*). Als die Möglichkeit der Synthese des Wassers beweisend wird hier der im Juni von Lavoisier und Laplace ausgeführte Versuch besprochen, welcher angestellt worden sei zur Prüfung des von Cavendish gefundenen Resultates, daß bei dem Verbrennen von brennbarer Luft in trocknen Gefäßen eine bemerkliche Menge Feuchtigkeit sich ausscheide; es wird auf den von Monge ausgeführten Versuch Bezug genommen und weiter erwähnt, daß nach neueren Nachrichten auch Cavendish denselben Versuch in verschiedener Weise mit demselben Resultate wiederholt habe. Zur Zersetzung des Wassers habe Lavoisier in eine mit Quecksilber gefüllte und abgesperrte Glasglocke etwas Wasser und Eisenfeile gebracht; unter Verkalkung des Eisens durch Aufnahme von dephlogistisirter Luft aus dem Wasser habe sich der andere Bestandtheil desselben, brennbare Luft, entwickelt. Ein weites Feld von Versuchen eröffne sich jetzt, und Veranlassung sei für Lavoisier gegeben, zu glauben, daß häufig Wasser da zersetzt werde, wo man bisher Zersetzungen anderer Körper angenommen habe. So namentlich bei der Lösung der Metalle in Vitriolsäure, wo — nach Versuchen, welche theilweise gemeinsam mit Laplace ausgeführt seien — die zu der

*) Darüber, was diese Abhandlung in ihrer ursprünglichen Redaction enthielt, giebt die Mittheilung über dieselbe im Dezemberhefte des Journal de Physique für 1783 Aufschluß.

Verkalkung nöthige dephlogistisirte Luft aus dem vorhandenen Wasser stamme, während der andere Bestandtheil desselben als brennbare Luft frei werde. Das Wasser werde auch zersetzt bei der geistigen Gährung, wohl auch bei der Vegetation, bei welcher die Bildung der verbrennlichen Substanz der Pflanzen vermuthlich auf der brennbaren Luft aus dem Wasser beruhe, und mit höchster Wahrscheinlichkeit noch bei vielen anderen Operationen der Natur und der Kunst.

Lavoisier's Abhandlung wurde ausführlicher und mit mehrfachen Zusätzen, das Geschichtliche und später erst angestellte Versuche betreffend, 1784 veröffentlicht *). Die Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers ist hier in der Art dargelegt, wie Lavoisier jetzt sie anerkannt zu sehen wünschte. Es wird zunächst noch unentschieden gelassen, ob es mehrere Arten brennbarer Luft gebe oder im Wesentlichen nur Eine; aber mit Bestimmtheit wird erklärt, daß die brennbare Luft, von welcher in diesem Aufsatze gesprochen werde, die durch Auflösen von Eisen oder Zink in Vitriol- oder Salzsäure zu erhaltende und wegen ihrer in dieser Abhandlung nachzuweisenden Abstammung aus dem Wasser als entzündliche Luft oder entzündliches Princip des Wassers zu bezeichnende sei. Bei dem Verbrennen von etwas weniger als 2 Volumen dieser Luft mit 1 Volum Lebensluft (Sauerstoffgas) in geschlossenem Raume verschwinden beide Luftarten und an ihrer Stelle finde man ein gleich großes Gewicht Wasser. Die Anteriorität der Entdeckung dieser Thatsache sei angezweifelt worden, bemerkte Lavoisier, und er wolle angeben, wie er zu ihr geführt worden sei. Die Entdeckung wird nun als in weiterer Verfolgung der von Lavoisier schon früher (vgl. S. 184) fruchtlos unternommenen Versuche, durch Lavoisier und Laplace im Juni 1783 selbstständig gemacht hingestellt; von Macquer's Wahrnehmung (vgl. S.

*) Als vor der Akademie gelesen im November 1783 und mit dem Bemerken, daß Zusätze, welche sich auf die nachher von Lavoisier und Meusnier ausgeführte Untersuchung beziehen, gemacht seien, in den Memoiren für 1781.

185) wird als einer von Lavoisier früher nicht gekannten gesprochen, Dessen, was Cavendish gefunden habe, jetzt lediglich in der S. 141 Anmerk. hervorgehobenen Weise erwähnt, aber Monge's Versuch als eines einige Tage nach Anstellung des Versuches von Lavoisier und Laplace den Letzteren bekannt gewordenen gedacht. Ziehe man außer diesen ersten Versuchen auch neuere, von Lavoisier und Meusnier gemeinsam ausgeführte in Betracht, so scheine sich zu ergeben, daß für die Bildung von Wasser sich 12 Volume Lebensluft mit 22,924 Volumen brennbarer Luft vereinigen, was dem Gewichte nach 86,87 Procent des ersteren und 13,13 Procent des letzteren Bestandtheiles entspreche*). Zur Vervollständigung des durch die Synthese des Wassers erbrachten Beweises, daß dieser bisher als ein Element betrachtete Körper ein zusammengesetzter sei, müsse der letztere aber auch zerlegt werden. Eine Zerlegung des Wassers erscheine als möglich durch die Einwirkung einer Substanz, welche zu dem einen der Bestandtheile größere Verwandtschaft habe als der andere. Für verschiedene Substanzen: Eisen, Zink und Kohle, sei die große Verwandtschaft zum Sauerstoff Lavoisier bereits bekannt gewesen; auf Angaben Anderer nimmt er hier Bezug, welche er jetzt richtig als Wegweiser deutete, wie die Zerlegung des Wassers zu bewirken sei: daß brennbare Luft nach Bergman's Angabe bei dem Verkalken von Eisenfeile in reinem Wasser, nach Fontana's Wahrnehmung bei dem Auslöschen glühender Kohlen in Wasser, nach einer an Sage aus Deutschland gekommenen Benachrichtigung bei dem Ablöschen von glühendem Eisen unter Wasser sich entwickelt; und Lavoisier theilt auch die ihm von Laplace im September

*) Darauf, wie Lavoisier in späterer Zeit für die Zusammensetzung des Wassers wiederholt etwas andere Verhältnisse als die richtigeren betrachtete, kann ich hier nicht eingehen; viele und wichtige Berechnungen hat er unter Zugrundelegung des Resultates ausgeführt, welches ihm Versuche ergaben, die er mit Meusnier im Anfange des Jahres 1785 anstellte: daß das Wasser 85 Procent Sauerstoff und 15 Procent Wasserstoff ethalte.

1783 ausgesprochene Vermuthung mit, daß die Entwickelung von brennbarer Luft bei dem Lösen von Metallen in Säuren auf einer Zersetzung des vorhandenen Wassers beruhen möge. Lavoisier's Versuche über die Zerlegung des Wassers scheinen sich zunächst auf die schon oben erwähnte Zersetzung desselben durch Eisenfeile bei gewöhnlicher Temperatur beschränkt zu haben; nach der Angabe seiner hierüber gemachten Beobachtungen wendet er sich zu der Erörterung, daß bei der durch Priestley beschriebenen Reduction von Metallkalken durch brennbare Luft gleichzeitig Wasser aus seinen Bestandtheilen zusammengesetzt werde und hierauf auch, in Folge eines Gehaltes der Holzkohle an dem brennbaren Bestandtheile des Wassers, das Auftreten des letzteren Körpers bei Lavoisier's Versuchen über die Reduction der Mennige mittelst Kohle beruhte. Eine Wiederaufnahme der Versuche über die Zerlegung des Wassers sei für ihn und Meusnier im Winter 1783 auf 1784 durch die Bearbeitung der Aufgabe veranlaßt worden, brennbare Luft für die Füllung von Luftballons in größeren Mengen darzustellen. Diese Versuche leiteten zu der Zersetzung des Wassers durch Einwirkung von Eisen auf dasselbe bei erhöhter Temperatur und zu der Untersuchung, welche metallische Substanzen in der Hitze das Wasser zerlegen. Zersetzung des Wassers finde, wie hier wiederholt wird, in der Natur in großem Maßstab und namentlich bei der Vegetation statt, wo der entzündliche Bestandtheil des Wassers den kohligen Bestandtheil der Pflanzen und Alles, was sie Verbrennliches enthalten, bilde; sie habe auch statt bei der geistigen Gährung, wo ein Theil des kohligen Bestandtheiles des Zuckers sich mit dem säurebildenden des Wassers zu fixer Luft, ein anderer Theil des ersteren Bestandtheiles sich mit dem entzündlichen des Wassers zu Weingeist vereinige, und diese Zusammensetzung des Weingeistes werde durch die Verbrennungsproducte desselben: die Bildung von fixer Luft und Wasser, außer Zweifel gestellt.

Das Jahr 1784 brachte noch die ausführlichere Mittheilung der von Lavoisier und Meusnier gemeinsam angestellten

Versuche über die Zerlegung des Wassers*) durch die Einwirkung von Metallen, namentlich Eisen, und von Kohle in erhöhter Temperatur (die letztere Einwirkung wurde damals noch als Zersetzung des Wassers durch einfache Wahlverwandtschaft unter Bildung von fixer Luft und Ausscheidung des entzündlichen Bestandtheiles des Wassers im freien Zustande betrachtet); sodann**) die Abhandlungen von Cavendish***) und von Watt†), in welchen die S. 71 ff. besprochenen Versuche und Schlußfolgerungen des Ersteren, die S. 188 f. besprochenen Ansichten des Letzteren dargelegt sind. Ich brauche nicht über den Inhalt dieser Abhandlungen noch ausführlichere Mittheilungen zu machen, und ich enthalte mich auch hier eines Eingehens auf die so vielfach discutirte Frage, ob Cavendish zu seiner Schlußfolgerung über die Natur des Wassers erst durch die Bekanntschaft mit Watt's Ansicht gekommen sei. — Monge's Abhandlung über das Resultat der Verbrennung der brennbaren Luft mit dephlogistisirter in geschlossenen Gefäßen wurde erst 1786 veröffentlicht††). Seine Versuche umfassen, außer der Construction der für sie ersonnenen Apparate, die Bestimmung der Gewichte gewisser Volume gemeiner, dephlogistisirter und (durch Lösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure erhaltener) brennbarer Luft, und die oft wiederholte Verbrennung eines Gemisches der beiden letzteren in einem und demselben abgeschlossenen Raume; sie seien, giebt Monge an, im Juni und Juli 1783 ausgeführt, im October desselben Jahres wiederholt wor-

*) Gleichfalls in den 1784 veröffentlichten Memoiren der Pariser Akademie für 1781, als vor der Akademie gelesen im April 1784.

**) In den Philosophical Transactions für 1784.

***) Als vor der Königlichen Gesellschaft zu London gelesen im Januar 1784.

†) Als vor derselben Gesellschaft gelesen im April 1784, in Form eines im November 1783 an Deluc gerichteten Schreibens und unter besonderer Hervorhebung des bereits in dem S. 188 erwähnten Brief an Priestley Enthaltenen.

††) In den Memoiren der Pariser Akademie für 1783.

den, und es sei ihm unbekannt gewesen, daß sie von Cavendish bereits einige Monate früher in kleinerem Maßstab und von Lavoisier und Laplace nahezu gleichzeitig unter Anwendung eines etwas geringere Genauigkeit zulassenden Apparates angestellt worden seien. Als Verbrennungsproduct wurde Wasser erhalten, dessen Gewicht dem der verzehrten Gase sehr nahe kam; daraus sei entweder zu schließen, daß das Wasser eine Verbindung der in den beiden Gasen mit Wärmestoff vereinigten verschiedenen Substanzen sei, oder, daß die beiden Gase Verbindungen aus Wasser mit verschiedenen elastischen Flüssigkeiten seien, welche letztere sich bei der Verbrennung zu Wärme und Licht vereinigen. Beide Schlußfolgerungen seien auffallende, und namentlich der ersteren stehen erhebliche Bedenken entgegen; eine Entscheidung über diesen Gegenstand sei erst von späteren Untersuchungen zu erwarten.

Die Geschichte einer der wichtigsten Entdeckungen, mit welchen das chemische Wissen überhaupt bereichert worden ist, hatte ich hier zu erzählen. Wie viele berühmte Namen auch in dem Vorhergehenden, als an dieser Entdeckung betheiligt, zu nennen waren und wie ungleich auch die für verschiedene Forscher geltend zu machenden Ansprüche beurtheilt worden sind: nachdem diese Entdeckung gemacht war, hat Keiner von ihr für die Vervollständigung der Erklärung chemischer Vorgänge und für die Benutzung zu weiteren Schlußfolgerungen solchen Gebrauch zu machen gewußt, als Lavoisier.

Erst nach der Zeit, zu welcher Lavoisier mit der Zusammensetzung des Wassers bekannt wurde, d. h. erst nach dem Sommer 1783, erhielt die wissenschaftliche Welt und zunächst die Pariser Akademie von einer Reihe von Untersuchungen Lavoisier's Kenntniß, welche man nach dem Jahrgange der Memoiren der genannten Gesellschaft, in welchem sie veröffentlicht wurden, viel früher zu datiren versucht sein könnte. Letzteres

gilt übrigens auch für die, in diesen Memoiren für 1780 stehende, an wichtigen Resultaten überreiche erste Abhandlung von Lavoisier und Laplace über die Wärme*), in welcher das Resultat der Versuche dieser Forscher über die latente Schmelzwärme des Eises mitgetheilt ist, das Eis-Calorimeter und die mit demselben über die specifische Wärme mehrerer Körper, über die bei verschiedenen chemischen Vorgängen, namentlich bei Verbrennungen und auch bei dem Athmen von Thieren statthabenden Wärmewirkungen unternommenen Versuche beschrieben und theoretische Erörterungen, ganz besonders auch auf die Thermochemie bezügliche, dargelegt sind, über welche eingehender zu berichten ich mich nur ungern enthalte; aber es stehen diese Untersuchungen doch nicht in so nahem Zusammenhange mit der Reform des chemischen Wissens, daß ich hier die Betrachtung des Vorschreitens derselben durch ein längeres Verweilen bei dieser ausgezeichneten Arbeit unterbrechen dürfte. Die in die Memoiren für 1781**) aufgenommene Abhandlung der nämlichen beiden Forscher über die Absorption von Electricität bei dem Verdampfen der Körper veranlaßt nicht zu einer Besprechung derselben. Kurz zu verweilen haben wir auch nur bei dem (1785) in den Memoiren für 1782 veröffentlichten Aufsatz über die Verbindung der Salpeterluft (des Stickoxyds) mit den athembaren Luftarten und die daraus bezüglich der Gesundheit der letzteren zu ziehenden Schlußfolgerungen***), in welchem Lavoisier die Theorie des Salpetergas-Eudiometers richtiger gab als Cavendish, welcher sich gleichzeitig mit demselben Gegenstande beschäftigte, für den Sauerstoffgehalt der Luft aber zu weniger genauen Resultaten kam†).

*) Dieselbe wurde vor der Pariser Akademie im Juni 1783 gelesen; veröffentlicht wurde sie 1784 in den Memoiren für 1780.

**) 1784 veröffentlicht.

***) Dieser Aufsatz war der Pariser Akademie im Dezember 1783 vorgelegt.

†) Lavoisier leitete aus seinen Versuchen den Sauerstoffgehalt der Luft, den er übrigens noch als möglicherweise wechselnd betrachtete, zu

Mit der Zusammensetzung des Wassers war Lavoisier bekannt bei der Ausführung der Untersuchungen, welche er in seiner, in die Memoiren der Pariser Akademie für 1781*) aufgenommenen Abhandlung über die Bildung der als fixe Luft oder Kreidesäure benannten, von ihm von nun an als Kohlensäure zu bezeichnenden Säure mitgetheilt hat. Hier wurde die seitdem stets festgehaltene Unterscheidung zwischen Kohlenstoff und Kohle mit Bestimmtheit aufgestellt; hier der Wasserstoffgehalt gewöhnlicher Kohle aus der Bildung von Wasser bei dem Verbrennen derselben in Sauerstoff erschlossen, die Menge dieses Wassers aus der Differenz der Gewichte der angewendeten Kohle und des verzehrten Sauerstoffs einerseits und der entstandenen Kohlensäure andererseits bestimmt und aus dieser Menge Wasser auf Grund der bekannten Zusammensetzung des letzteren der Betrag jenes Wasserstoffgehaltes gefolgert; hier aus solchen Versuchen und ähnlichen mit Wachs, unter Annahme genauerer Kenntniß der Gewichte gewisser Volume des Sauerstoff- und des Kohlensäuregases als wirklich erreicht war, aus ähnlich angestellten Versuchen, bei welchen Kohle durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd oder Mennige verbrannt wurde, u. a. die Zusammensetzung der Kohlensäure zu 28 Gewichtsprocenten Kohlenstoff auf 72 Sauerstoff abgeleitet. — Mit der Zusammensetzung des Wassers war Lavoisier bekannt, als er die in die Memoiren der Pariser Akademie für 1782**) aufgenommenen allgemeinen Betrachtungen über die Auflösung der Metalle in den Säuren schrieb, wo er es als etwas noch weniger Bekanntes hinstellte, daß auch bei dieser Auflösung eine Verkalkung der Metalle statt habe, unter Vereinigung des Metalles mit Sauerstoff, welcher aus der angewendeten Säure oder aus dem vorhandenen Wasser stamme; die Auflösung der Metalle in wässerigen Säuren betrachtete er hier in allgemeinster Weise, zur

---

25,0 bis 25,3 Volumprocenten ab; bezüglich Cavendish's Resultate vgl. S. 70 f.

*) Dieselben wurden, wie bereits erinnert, 1784 veröffentlicht.

**) Dieselben wurden 1785 veröffentlicht.

Darlegung der qualitativen Vorgänge und als Anhaltspunkte zur Angabe der quantitativen Verhältnisse bei denselben Formeln benutzend, für welche er theilweise die seit länger her gebräuchlichen chemischen Zeichen, theilweise neue den ersteren sich anschließende gebrauchte, und die chemischen Erscheinungen suchte er einer Berechnung zu unterwerfen, welche indessen nicht etwa auf die Stöchiometrie Bezügliches anstrebte oder vorbereitete, sondern die Ermittelung, welche Mengen verschiedener Substanzen bei complicirteren chemischen Vorgängen zur Einwirkung kommen, zum Gegenstande hatte und auf die Kenntniß numerischer Werthe für verschiedene Verwandtschaftsgrößen gerichtet war.. In dieser Abhandlung setzte Lavoisier noch voraus, man sei vielleicht darüber erstaunt, daß er in keiner der seit den letzten Jahren der Akademie gemachten Mittheilungen auch nur ein einziges Mal das Wort Phlogiston ausgesprochen habe; aber Diejenigen, welche sich des in der früheren Abhandlung über die Verbrennung (vgl. S. 175 f.) hierüber Behaupteten erinnern, würden wohl leicht die Ursache einsehen: nämlich daß er die Existenz dieses Princips als etwas ganz Hypothetisches betrachte; die durch Stahl gemachte Annahme dieses Wesens habe die Chemie, statt sie zu erhellen, zu einer dunkelen und Denen, die sie nicht in ganz eingehender Weise studirt haben, unverständlichen Wissenschaft gemacht; das Phlogiston sei ein Deus ex machina, Etwas was Alles erklären solle und Nichts erkläre, Etwas, dem man der Reihe nach ganz entgegengesetzte Eigenschaften zuschreibe. Er sprach da aus, er werde alsbald in besonderen Abhandlungen hierauf zurückkommen und auf alle für den Nachweis nöthigen Einzelnheiten eingehen, daß die Existenz des Phlogistons in keinerlei Art bewiesen sei und man der Annahme desselben für die Erklärung der physikalischen und chemischen Erscheinungen entbehren könne. Aber was er hierüber zu sagen habe, sei noch nicht zur Reife gediehen, und er müsse zuvor über die Untersuchungen Mittheilung machen, welche er bezüglich der Verwandtschaften des Sauerstoffs zu den verschiedenen Substanzen ausgeführt habe.

An diesen Aufsatz schloß sich ein, gleichfalls in die Memoiren für 1782 aufgenommener über die Ausfällung von Metallen aus den Lösungen derselben durch Metalle*) an. Bergman hatte kurz vorher eine Bestimmung des relativen Gehaltes der verschiedenen Metalle an Phlogiston versucht: fälle ein Metall ein anderes aus, so müsse das sich lösende an das sich ausscheidende das für die Annahme des metallischen Zustandes nöthige Phlogiston geben, und dieselbe Menge Phlogiston also in den verschiedenen Quantitäten des sich lösenden und des sich ausscheidenden Metalles enthalten sein; Lavoisier benutzte Bergman's Bestimmungen unter richtigerer Deutung des Vorganges: daß diese verschiedenen Quantitäten der beiden Metalle sich mit gleichviel Sauerstoff zu den in Lösung eingehenden Oxyden verbinden, und unter Zuziehung seiner eigenen Ermittelung des absoluten Sauerstoffgehaltes des Quecksilberoxydes leitete er aus jenen Bestimmungen den mehrerer anderer Oxyde ab. Ein anderer in demselben Jahrgange der Memoiren stehender Aufsatz**) handelte dann über die Verwandtschaft des Sauerstoffs zu den verschiedenen Substanzen, mit welchen er sich zu vereinigen vermag; Lavoisier stellte hier diese Substanzen in der Reihenfolge zusammen, nach welcher die Verwandtschaft derselben zum Sauerstoff eine kleinere wird, an die Form sich anschließend, welche schon lange für solche Angaben die übliche gewesen war (vgl. S. 106 f.); die Verwandtschaftsäußerungen auf nassem Wege sind die von ihm vorzugsweise berücksichtigten und er hat ausführliche Erläuterungen darüber gegeben, welche Thatsachen er der Aufstellung dieser Verwandtschaftstabelle zu Grunde legte. Und derselbe Jahrgang der Memoiren enthält auch noch seine Abhandlung über die Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Eisen***), welche zur Kenntniß der verschiedenen

*) Dieser Aufsatz war der Pariser Akademie vorgelegt im Dezember 1783.

**) Derselbe wurde der Pariser Akademie gleichzeitig mit dem vorbesprochenen vorgelegt.

***) Als gleichzeitig mit den beiden vorhergehenden Aufsätzen der Pariser Akademie vorgelegt.

Orydationsstufen dieses Metalles erheblich beigetragen hat, und eine über die Natur der Luftarten, die sich aus einigen gährenden thierischen Substanzen entwickeln.

Aber schärfer ging jetzt Lavoisier vor gegen die Phlogistontheorie in der Auffassung derselben, wie sie Viele noch als mit den neueren Entdeckungen verträglich betrachteten, und geradezu gegen die Annahme des Phlogistons überhaupt. Die in die Memoiren der Pariser Akademie für 1783*) aufgenommenen neuen Betrachtungen über die Gewichtszunahme, welche bei dem Verbrennen des Schwefels und des Phosphors statt hat, und über die Ursache, auf welcher dieselbe beruht, richteten sich namentlich gegen Bergman's Ansicht, daß der Gehalt an gebundener Wärme das Gewicht eines Körpers mitbedingen könne (vgl. S. 83), und gegen die von diesem Chemiker getheilte Ansicht Scheele's, daß die Verminderung des Volumes der Luft bei Verbrennungen in ihr auf dem Zusammentreten von s. g. Lebensluft (Sauerstoff) und Phlogiston zu Wärme beruhe (vgl. S. 77 f.). Lavoisier zeigte — der Versuch erinnert an einen von Cavendish (vgl. S. 71) angestellten —, daß bei dem Verbrennen von Phosphor in einem festgeschlossenen Gefäße keine Gewichtsabnahme des Ganzen statt hat, wie es der Fall sein müßte, wenn der freiwerdenden und entweichenden Wärme Gewicht zukäme, und daß auch Wasser, welches in Glasgefäße eingeschmolzen ist, tropfbar-flüssig und gefroren, trotz der minderen Menge gebundener Wärme im letzteren Falle, genau dasselbe Gewicht zeigt; in der bestimmtesten Weise wies er die von den genannten Chemikern gegebene Erklärung der Verbrennungserscheinungen als eine unzulässige zurück. — Einen noch schwereren Schlag gegen das ältere chemische System führte Lavoisier in der, in denselben Jahrgang der Memoiren aufgenommenen Abhandlung: Betrachtungen über das Phlogiston, als Fortsetzung zu der 1777**) veröffentlichten Theorie der

*) Dieselben wurden 1786 veröffentlicht.

**) Lavoisier meinte damit, daß die S. 175 f. besprochene Abhandlung über die Verbrennung in dem Jahrgange der Memoiren der

Verbrennung und der Verkalkung. Er hob hier hervor, daß die Entdeckung, die reine oder s. g. Lebensluft bestehe aus einer eigenthümlichen Substanz und Wärmestoff, die Erklärung der Verbrennungs- und Verkalkungserscheinungen erstaunlich vereinfacht habe. Aber wenn sich jetzt Alles in genügender Weise ohne Zuziehung des Phlogistons erklären lasse, so werde es schon hierdurch im höchsten Grade wahrscheinlich, daß dieses gar nicht existire und die Annahme desselben etwas ganz Unnöthiges sei. Wenn er sich aber auch mit diesem negativen Beweise vielleicht begnügt haben könnte, so sei es doch nun an der Zeit, daß er sich in bestimmterer Weise über eine Ansicht ausspreche, welche er als eine für die Chemie verderbliche betrachte und die ihm die Fortschritte dieser Wissenschaft erheblich verzögert zu haben scheine. Stahl habe seinen Ruhm durch zwei Entdeckungen begründet, welche immerwährende Wahrheiten und von jedem System unabhängig seien: daß die Verkalkung der Metalle ein mit der Verbrennung ganz übereinstimmender Vorgang sei, und daß die Brennbarkeit von einem Körper auf einen anderen übertragen werden könne. Stahl habe die Uebertragung dieser Eigenschaft als auf der Uebertragung eines bestimmten Stoffes, des Phlogistons, beruhend betrachtet, welchem er auch Gewicht zuerkannt habe. Damit stehe, was bezüglich der Gewichtszunahme bei der Verkalkung constatirt sei, in Widerspruch, und die Versuche einzelner Anhänger der Phlogistontheorie, die letztere auch mit diesen Thatsachen in Einklang zu bringen, seien, wenn auch für Manches Etwas wie eine Erklärung ermöglichend, doch unzureichend; er weist Dieses in Einzelnheiten nach, in deren Verfolgung wir hier nicht eingehen können, aber außerdem auch, wie weit sich diese neueren Abänderungen der Phlogistontheorie von der ursprünglichen Lehre Stahl's entfernen; er deckt die Widersprüche auf, in welche die Anhänger der Phlogistontheorie bei ihren Erklärungen gefallen waren, auch bezüglich der Mein-

---

Pariser Akademie für 1777 stehe; veröffentlicht wurde dieser Jahrgang erst 1780.

ungen, welche Eigenschaften der Körper noch außer der Brennbarkeit auf einem Gehalt an Phlogiston beruhen sollen. Alle diese Betrachtungen rechtfertigen nach Lavoisier seine Behauptung, daß die Chemiker aus dem Phlogiston ein unbestimmtes Princip gemacht haben, welches nicht streng definirt sei und sich gerade deßhalb allen Erklärungen anpasse, für die man es benutzen wolle; wie ein wahrer Proteus wandele es in jedem Augenblicke seine Gestalt. Es sei Zeit, die Chemie zu einer strengeren Art zu urtheilen zurückzuführen, thatsächlich Festgestelltes von Theoretischem und Hypothetischem zu scheiden. Bevor Lavoisier Dies in der Darlegung seiner eigenen Ansichten über die Verbrennung und Verkalkung versucht, erörtert er noch einmal die Natur der Wärme und die Wirkungen derselben; dann geht er zu der Besprechung der hauptsächlichsten Vorgänge über, welche bei der Verbrennung und der Verkalkung statthaben, und erklärt dieselben nach seinem Systeme; auch hierfür brauchen wir ihm nicht mehr in die Einzelnheiten zu folgen. Er schließt diese Abhandlung mit dem Ausspruch, er habe in ihr nur neue Beweise für seine bereits 1777 veröffentlichte Verbrennungstheorie geben und zeigen wollen, daß Stahl's Phlogiston lediglich etwas Eingebildetes sei und ohne Annahme dieses Wesens sich die Thatsachen einfacher und leichter erklären lassen, als mit derselben; er erwarte nicht, daß seine Ansichten sofort angenommen werden, bei der Schwierigkeit für Viele, von gewohnten Vorstellungen abzugehen; die Zeit habe die hier dargelegten Ansichten zu bestätigen oder zu beseitigen, aber mit großer Befriedigung sehe er jetzt schon, daß die ohne vorgefaßte Ansicht in das Studium der Wissenschaft Eintretenden, die unbefangenen Mathematiker und Physiker nicht mehr an das Phlogiston in dem Sinne Stahl's glauben und die ganze Lehre von demselben mehr als ein hinderndes denn als ein nützliches Gerüste für den Weiterbau der Chemie betrachten.

In der That: blickt man auf Die, welche zuerst mit Lavoisier gemeinsam oder in seinem Geiste arbeiteten, so fin-

det man Solche, welche der Mathematik und mathematischen Physik vorzugsweise ihre Kräfte zugewendet haben: Männer wie Laplace, Meusnier, Monge. Unter den Chemikern hatte Lavoisier mit seinen Ansichten lange Zeit so gut wie allein gestanden. Erst nachdem die Zusammensetzung des Wassers außer Zweifel gestellt war, und da noch zögernd, begannen mehrere Chemiker, deren Namen bereits bekanntere geworden waren, dem neuen Systeme zuzutreten: nachdem Berthollet schon 1785 die Phlogistontheorie aufgegeben hatte, Fourcroy am Ende des Jahres 1786, und dann auch Guyton-Morveau. Und diese Männer halfen, nachdem der Sieg der neuen Theorie Lavoisier's entschieden war, diese gegen die Einwürfe vertheidigen, welche man ihr von mehreren Seiten immer noch entgegenstellte.

Denn schwer nur entschlossen sich Viele, von der ihnen allein geläufigen Phlogistontheorie abzugehen, die gleichsam die Grundlage ihrer wissenschaftlichen Thätigkeit gewesen war und mit welcher sie sich wie verwachsen fühlten. Wie groß jedoch auch die Zahl Derer war, die dem älteren Systeme gerade aus diesem Grunde längere Dauer zu fristen suchten, wie hervorragend durch einzelne Arbeiten auch Manche unter ihnen dastanden — Alle waren zu der Zeit, bis zu welcher die Berichterstattung über die Reform der Chemie jetzt fortgeführt ist, innerlich bereits besiegt; stets neue Annahmen, stets andere Wendungen dünkten ihnen selbst als nothwendig, die Annahme des Phlogistons zu rechtfertigen oder in irgend einer Weise zu erhalten. Aber wenn es als nöthig erschien, die Arbeiten, durch welche Lavoisier das chemische System umgestaltete, mehr ins Einzelne zu verfolgen, als Dies für andere, dieses System weiter ausbildende und abändernde gestattet sein wird: Das erscheint mir nicht als nöthig, auch die letzten Vertheidigungen der Phlogistontheorie und die Widerlegungen derselben noch specieller zu betrachten; selbst auf die letzten (1787 noch gemachten) Anstrengungen Kirwan's, deren Prüfung Lavoisier und seinen da bereits gewonnenen Anhängern einmal mehr Gelegenheit bot, die ganze Ueberlegen-

heit der Ansichten des Ersteren über die von Kirwan vertheidigten zu zeigen, selbst auf Priestley's noch über Lavoisier's Lebenszeit hinaus fortgesetzte Bemühungen, das neue System zu widerlegen, gehe ich hier nicht ein. Lavoisier war es gegönnt, den Sieg der Ansichten, zu welchen er sich während einer Reihe von Jahren erhoben hatte, noch zu erleben; die diesen Ansichten entsprechende chemische Nomenclatur, welche er gemeinsam mit Anderen, namentlich mit Guyton-Morveau 1787 ausarbeitete, gab denselben einen Ausdruck, welcher viele Jahrzehnte lang im Wesentlichen ungeändert geblieben ist; fest und abgerundet stand Lavoisier's chemisches System da, als er es 1789 in seinem Traité de chimie zusammenfaßte. Für Lavoisier kam noch die Zeit, wo er fast mehr den Ansprüchen Eines, der die neue Lehre nun mitrepräsentiren wollte, gegenüber sich zu wahren hatte, daß er und er allein eine die Chemie umgestaltende Theorie erfaßt und zur Anerkennung gebracht hatte, als daß eine weitere Begründung oder Vertheidigung dieser Theorie ihm noch als nöthig erschienen wäre. Die Phlogistontheorie war durch ihn beseitigt, eine neue Zeit für die Chemie eingeleitet.

Das ist die Geschichte der Revolution in den chemischen Ansichten, welche sich gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts vollzog; Das die Wirksamkeit des Mannes, welcher sie durchführte, soweit sie für unsere Wissenschaft und speciell für die Aufstellung eines neuen Systemes derselben in Betracht kommt. Denn nicht einmal alle rein chemischen Arbeiten Lavoisier's umfaßt der Bericht, welchen ich auf den vorhergehenden Blättern zu geben versuchte; nur diejenigen, welche für die Entwickelung und Begründung seines Systemes von besonderer Wichtigkeit sind und Stufen seines Vorschreitens bezeichnen, habe ich hier etwas ausführlicher besprochen, solche hingegen nicht mehr, welche ch Feststellung dieses Systemes nur Anwendungen und Ver-

werthungen der da bereits festgestellten Erkenntniß waren. Dahin gehört namentlich noch seine, in die Memoiren der Pariser Akademie für 1784 *) aufgenommene Abhandlung über die Verbindung des Sauerstoffes mit Weingeist, Oel und verschiedenen brennbaren Körpern, in welcher er die Zusammensetzung derartiger organischer Substanzen zu bestimmen suchte und Resultate erlangte, deren Genauigkeit sich erst dann herausstellt, wenn man sie mit Benutzung richtigerer Zahlenwerthe für die als bekannt vorauszusetzenden Hülfsgrößen umrechnet, als sie ihm zu Gebote standen; dahin gehört, was er nachher noch für die Ermittelung der Zusammensetzung organischer Verbindungen gearbeitet hat, unter Anwendung von Methoden, welche den später als bewährt befundenen schon ganz nahe kamen; dahin auch, was die Erklärung gewisser chemischer Vorgänge betrifft, die sich gerade auf solche Ermittelungen stützt, und namentlich die in seinem Traité de chimie 1789 gegebene Theorie der geistigen Gährung. Aber auch Untersuchungen, welche noch außer den bereits im Vorhergehenden erwähnten physikalische Gegenstände betreffen, Leistungen, welche für die Physiologie von hoher Wichtigkeit waren, solche, welche der Mineralogie angehören und welche die Technik zu fördern geeignet waren, müssen hier unbesprochen bleiben, und auch Lavoisier's Bestrebungen, Anhaltspunkte für die Statik des Landbau's, für die meteorologische Kenntniß Frankreichs zu gewinnen. Wie vielseitig bewährte sich die Kraft dieses Mannes; aber auch, wenn wir unseren Blick nur auf den der Chemie und nächstliegenden Theilen der Physik angehörigen Arbeiten verweilen lassen: welches Vermögen, zu schaffen und Das, was er selbst und was Andere gefunden, zu combiniren, welche Ausdauer in der Geltendmachung der Ansichten, welche er als die richtigeren erkannt hatte. Ein wahres Vergnügen gewährt es, die unsterblichen Leistungen dieses großen Mannes darzulegen. Peinlich fühlt man die Verpflichtung, in die Schilderung eines wissenschaftlichen Charakters, welcher so

*) Dieselben wurden 1787 veröffentlicht.

viel Licht bietet, auch die Schatten eintragen zu müssen, die leider nicht fehlen; die Geschichtschreibung legt jedoch diese Verpflichtung auf, und sich ihr entziehen wäre gleichbedeutend damit, zu schmälern was Anderen zukommt. Aber diese dunkeleren Partien seines Wesens werden nie vergessen lassen, was ihm die Chemie an glänzenden Leistungen verdankt, und daß er es war, welcher diese Wissenschaft in ein neues, gegen früher so großartige Fortschritte aufweisendes Zeitalter eintreten ließ.

Der Betrachtung, wie die Chemie sich nach der Einführung des Lavoisier'schen Systemes weiter entwickelt hat, haben wir uns nun zuzuwenden.

Fortschritte in der Erkenntniß der unzerlegbaren Substanzen.

Wie verändert war das chemische System gegen das Ende des vorhergehenden Jahrhunderts, im Vergleiche dazu, wie es um die Mitte desselben gewesen war! Früher für unzersetzbar gehaltene Körper: Säuren, Metallkalke, das Wasser waren als zusammengesetzte nicht etwa nur vermuthet, sondern mit Sicherheit erkannt; früher als zusammengesetzte angesehene: der Schwefel und der Phosphor, die reine Kohle, die Metalle, standen jetzt als unzersetzbare Körper da. Was man noch um den Beginn des letzten Viertheils des vorigen Jahrhunderts den Aristotelischen Elementen an Anerkennung gezollt hatte, war beseitigt, und die Annahme des in der zunächst vorausgegangenen Zeit als der wichtigste betrachteten chemischen Grundstoffes: des Phlogistons, war es auch. Im Gegensatze zu dem Phlogiston, unter dessen Banner sich die Vertheidiger des älteren chemischen Systemes geschaaret hatten, wurde der Sauerstoff jetzt als das vorzugsweise wichtige Element betrachtet, und unter dieser Fahne stritten Lavoisier und dann auch seine Anhänger dafür, zur Anerkennung zu bringen, wie die bedeutsamsten chemischen Vorgänge durch das Verhalten und die Wirkungen dieses Elementes und durch den Gehalt von Verbindungen an demselben bedingt seien. Die Verbrennung und die Verkalkung wurden nicht mehr als auf Ausscheidung von Phlogiston, die Feuererscheinung bei dem Verbrennen nicht mehr als auf einer besonderen Wirbelbewegung des sich ausscheidenden Phlogistons beruhend betrachtet, sondern Verbrennung und Verkalkung als beruhend auf

der Vereinigung der diesen Vorgängen unterliegenden Körper mit Sauerstoff, und für die, bei eigentlichen Verbrennungen bis zum Erglühenlassen sich steigernde Erhitzung glaubte Lavoisier eine genügende Erklärung durch die Annahme geben zu können, bei solchen Vereinigungen eines Körpers mit dem wägbaren Stoffe, welcher mit Wärmestoff zusammen das Sauerstoffgas bilde, werde der in dem Sauerstoffgas enthaltene Wärmestoff ganz oder theilweise frei. Sauerstoff wurde als in allen Säuren enthalten angenommen, und unter denjenigen Substanzen, welche sich mit Säuren zu Salzen vereinigen können, waren die Metallkalke als sauerstoffhaltig nachgewiesen. Sauerstoff war als Bestandtheil erkannt in einzelnen organischen Verbindungen, auch nicht sauren; und von Elementen, welche in die Zusammensetzung dieser Art von Verbindungen eingehen, als gewöhnlich vorkommende der Kohlenstoff und der Wasserstoff, sodann auch, als weniger häufig in sie eintretend aber namentlich bei dem Aufbau thierischer Substanzen betheiligt, der Stickstoff, der Phosphor und der Schwefel. Viele unter den jetzt anerkannten s. g. chemischen Elementen wurden damals schon als solche betrachtet. Für viele Verbindungen war, was man bereits früher bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung erkannt hatte, erweitert und berichtigt, für viele zuerst überhaupt eine richtige Einsicht gewonnen; und zu Dem, was schon die Bestrebungen vorausgegangener Chemiker nach Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung chemischer Verbindungen ergeben hatten, war eine Fülle weiter gehender Bestimmungen und neuer Resultate vorher unbekannt gebliebener Methoden gekommen.

Wir haben zu betrachten, welche Fortschritte in der Kenntniß der chemischen Elemente und — im weitesten Sinne des Wortes — der Art der Vereinigung derselben zu chemischen Verbindungen die Chemie seit Lavoisier gemacht hat. Wir fassen zunächst das Erstere in's Auge.

Versteht man — so lehrte Lavoisier in seinem Traité de chimie — unter Elementen die einfachen und untheil-

baren Molecüle, welche die Körper zusammensetzen, so ist es wahrscheinlich, daß wir dieselben nicht kennen; versteht man darunter die letzten Bestandtheile, welche die Analyse ergiebt, so sind alle für uns unzersetzbaren Substanzen auch Elemente, nicht daß dieselben als wirklich einfache Körper zu betrachten wären, sondern weil sie uns, so lange bis ihre Zerlegung glückt, als solche erscheinen.

Als solche einfache Körper zählte Lavoisier folgende drei und dreißig auf:

Lichtstoff	Antimon	Nickel
Wärmestoff	Silber	Gold
Sauerstoff	Arsen	Platin
Stickstoff	Wismuth	Blei
Wasserstoff	Kobalt	Wolfram
Schwefel	Kupfer	Zink
Phosphor	Zinn	Kalk
Kohlenstoff	Eisen	Magnesia
Radical der Salzsäure	Mangan	Baryt
Radikal der Flußsäure	Quecksilber	Thonerde
Radikal der Boraxsäure	Molybdän	Kieselerde

Lavoisier hielt es für schwierig, die Wärmeerscheinungen anders als unter Annahme eines materiellen Wärmestoffs zu erklären, und mindestens sei diese Annahme eine sehr nützliche; noch nicht zu entscheiden sei für den Wärmestoff und den Lichtstoff, welcher von beiden (wie Lavoisier sich ausdrückte) eine Modification des anderen sei, und zunächst habe man noch beide gesondert aufzuführen. Diese zwei Stoffe werden zusammen mit Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff gestellt zu einer Gruppe einfacher Substanzen, welche den drei Naturreichen angehören und als die Elemente der Körper betrachtet werden können. Schwefel — — — Radical der Boraxsäure bilden eine Gruppe, deren Glieder nichtmetallische, oxydirbare und säurebildende einfache Substanzen seien; Antimon — — — Zink (die Reihenfolge ist hier nach der französischen Nomenclatur die alphabetische) eine Gruppe einfacher Substanzen, welche als metallische, oxydirbare und säurebildende bezeichnet werden; Kalk — — — Kieselerde eine Gruppe salzbildender erdiger einfacher Sub-

stanzen (doch zählt Lavoisier sonst, wo er von den salzbildungsfähigen Erden spricht, deren nur vier und erwähnt er der Kieselerde da nicht).

Von diesen Elementen waren einzelne nur hypothetische: außer dem Wärme- und dem Lichtstoffe namentlich noch die Radicale der Salzsäure, der Flußsäure und der Boraxsäure, angenommen auf Grund der Lehre, daß alle Säuren nothwendig Sauerstoff enthalten, und als Das, was in den genannten Säuren mit Sauerstoff vereinigt sei. Für einige der sonst noch aufgezählten unzerlegbaren Substanzen war ausgesprochen, daß sie, und wie sie wohl zusammengesetzt seien. War schon vorher von anderen Chemikern für einzelne salzbildungsfähige Erden vermuthet worden, dieselben möchten zu Metallen reducirbar, Metallkalke sein, so erklärte sich Lavoisier noch allgemeiner dafür, daß diese Erden wahrscheinlich Sauerstoff in ihrer Mischung enthalten und Oxyde unbekannter Metalle seien. Und für die fixen Alkalien hielt es Lavoisier für so wahrscheinlich, diese Körper seien zusammengesetzte Substanzen, daß er sie gar nicht in die Liste der einfachen, d. h. der unzerlegbaren aufnahm; aber was er über die Art ihrer Zusammensetzung vermuthete, entsprach, soweit er sich überhaupt äußerte (denn er erklärte auch einmal ausdrücklich, die Bestandtheile seien noch unbekannt), den Resultaten späterer Forschungen weniger. Die Präexistenz dieser Alkalien in den Pflanzen betrachtete er nicht als erwiesen, denn man erhalte die ersteren aus den letzteren nur durch Prozesse, welche Sauerstoff und Stickstoff zuführen können, und der Analogie nach sei es wahrscheinlich, daß Stickstoff ein Bestandtheil aller Alkalien sei; die damals durch Berthollet erlangte Erkenntniß der Zusammensetzung des Ammoniaks verleitete zu dieser Schlußfolgerung.

Ueberwiegend viele unter den Substanzen, welche Lavoisier als einfache aufzählte, finden wir noch in den neueren Zusammenstellungen der unzerlegbaren Körper: Zeugniß dafür ablegend, wie beträchtlichen Theilen des jetzt gültigen chemischen

Lehrgebäudes die Form noch geblieben ist, welche Lavoisier ihnen gegeben hatte. Aber was auch an Abänderungen, was an Erweiterungen der chemischen Ansichten und Kenntnisse zeigt uns eine Vergleichung einer solchen Zusammenstellung aus neuerer Zeit mit der von Lavoisier gegebenen! — Weggefallen ist in unserem Jahrhundert erst der Lichtstoff und dann auch der Wärmestoff; näher hierauf einzugehen ist in diesem Buche nicht, und auch nicht darauf, wie bereits frühere Ansichten hierfür vorbereitend waren und wie noch in unserem Jahrhundert der supponirte Wärmestoff ganz im Geiste Lavoisier's als des Eingehens in wahre chemische Verbindungen fähig betrachtet worden ist. — An die Stelle der einfachen Substanzen, welche Lavoisier als das Radical der Salzsäure und das der Flußsäure annahm, traten, unter später zu erörternder Abänderung der Ansichten über die Zusammensetzung dieser Säuren andere: auf Grund der von 1810 an gegebenen Darlegungen H. Davy's wurde nach hartnäckiger Vertheidigung der älteren Anschauungsweise, namentlich durch Berzelius, schließlich, von 1822 an fast allgemein, das Chlor als ein unzerlegbarer Bestandtheil der Salzsäure anerkannt und damit auch die von Ampère (auch von 1810 an) im Anschluß an Davy's Resultat ausgesprochene Vermuthung, daß die Flußsäure den jetzt als Fluor bezeichneten Körper als unzerlegbaren in sich enthalte. — Bezüglich der fixen Alkalien war Lavoisier's Vermuthung, daß sie zusammengesetzte Substanzen seien, den Chemikern, welche gleichzeitig mit ihm und bald nach ihm unsere Wissenschaft repräsentirten, nicht so maßgebend, daß diese Substanzen nicht doch als factisch unzerlegbare mit den anderen s. g. einfachen Körpern zusammengestellt worden wären; als den Erden nahestehende unzerlegbare Substanzen wurden sie bis 1807 aufgeführt, wo H. Davy's Arbeiten begannen, welche das Kali und das Natron als Oxyde eigenthümlicher Metalle nachwiesen, und nach einer — an dieser Stelle nicht in ihre Einzelnheiten zu verfolgenden — zwischen diesem Forscher einerseits, Thénard und Gay-Lussac andererseits in Vertheidigung der Ansicht,

daß diese Metalle Verbindungen der Alkalien mit Wasserstoff seien, geführten Discussion wurden von 1810 an das Kalium und das Natrium ohne weitere Widerrede in die Liste der unzerlegbaren Körper aufgenommen. Für die Erden — deren Zahl inzwischen die Entdeckung der Zirkonerde durch Klaproth 1789, die des Strontians durch Hope 1792 und durch Klaproth 1793, die der Yttererde durch Gadolin 1794, die der Beryllerde durch Vauquelin 1798, die der Cererde 1803 durch Klaproth und durch Berzelius und Hisinger beträchtlich vergrößert hatten — wurde von 1808 an Lavoisier's Vermuthung, daß sie Metalloxyde seien, bestätigt: Berzelius und Pontin reducirten 1808 das in dem Baryt und dem Kalk, Davy in demselben Jahre das in dem Baryt, dem Strontian, dem Kalk und der Magnesia, Berzelius 1824 das in der Zirkonerde, Wöhler 1827 und 1828 das in der Thonerde, der Beryllerde und der Yttererde enthaltene Metall. — Der Körper, welchen Lavoisier als Radical der Boraxsäure vorausgesehen hatte, wurde 1808 durch Gay-Lussac und Thénard und durch H. Davy isolirt; und aus der Kieselerde, von welcher inzwischen erkannt war, daß ihr chemisches Verhalten sie als eine Säure charakterisirt, stellte, nach vorausgegangenen weniger genügenden Versuchen, Berzelius 1823 das Silicium dar.

Aber welche große Zahl neuer unzerlegbarer Stoffe oder solcher eigenthümlicher Substanzen, die unzweifelhaft derartige Stoffe enthalten, haben vervielfältigte chemische Untersuchungen der natürlich vorkommenden Körper: die genauere Beachtung des chemischen Verhaltens jeder Substanz und der Verbindungen, in welche sie eingeht, das geübtere Vermögen, auch sehr ähnliche Substanzen zu unterscheiden und selbst in geringster Menge nur vorhandene wahrzunehmen, kennen gelehrt! Ich habe bereits einiger solcher Substanzen: zu den Erden gerechneter, gedacht; diesen Angaben ist hier noch anzureihen, daß Berzelius 1828 die Eigenthümlichkeit der Thorerde feststellte, daß Mosander 1839 in der bis dahin für rein gehaltenen Cererde die Lanthan-

erde und bald nachher auch noch die Didymerde als eigenthümliche auffand, und daß derselbe Chemiker 1843 die bis dahin als Yttererde bezeichnete Substanz als ein Gemenge verschiedener Erden erkannte, unter welchen neben der eigentlichen Yttererde noch die Erbinerde als von allen anderen verschieden anerkannt wird. — Dem Chlor stellten sich noch das 1811 von Courtois gefundene Jod und das 1826 von Balard entdeckte Brom zur Seite. Das Tellur, welches Müller von Reichenstein schon 1783 als ein vielleicht neues Metall betrachtet hatte, wies Klaproth 1798 als solches nach; das Selen entdeckte Berzelius 1817. Klaproth erkannte 1795 die, schon 1789 von Gregor vermuthete Eigenthümlichkeit des in den s. g. titanhaltigen Substanzen enthaltenen Bestandtheiles. Das Chrom wurde durch Vauquelin 1797, das Tantal durch Hatchett 1801 und durch Ekeberg 1802 entdeckt; daß die Tantalsäure in Mineralien, in welche sie als Bestandtheil eingeht, noch von Anderem, was vorher übersehen war, begleitet ist, zeigte H. Rose 1844, und als ein hierin enthaltenes eigenthümliches Metall blieb das Niobium anerkannt. Das Vanadium wurde, nachdem del Rio schon 1801 es als ein neues Metall betrachtet hatte, von Sefström 1830 wieder entdeckt und als ein solches nachgewiesen. Das Uran entdeckte Klaproth 1789. Von den früher übersehenen Metallen, welche das Platin begleiten, lehrte Wollaston 1803 das Palladium und 1804 das Rhodium kennen, in Anderem, von Descotils und von Fourcroy und Vauquelin Unterschiedenem Tennant 1804 das Iridium und das Osmium, und Claus entdeckte 1844 das Ruthenium. Das Cadmium wurde 1818 durch die Arbeiten von Stromeyer und von Hermann der Zahl der Metalle hinzugefügt, das Lithium den Alkalimetallen durch Arfvedson 1817.

Die Veranlassung zur Entdeckung des einen oder des anderen dieser unzerlegbaren Körper, die Beobachtungen und Versuche, durch welche die Eigenthümlichkeit jedes derselben erkannt und dargethan wurde, können hier nicht specieller besprochen

werden. Auch des Eingehens darauf habe ich mich hier zu enthalten, welche Körper seit Lavoisier irriger Weise als solche hingestellt worden sind, daß sie neue unzerlegbare Substanzen seien oder enthalten, und bei genauerer Prüfung doch in bereits bekannte derartige Substanzen zerlegt wurden, und welche Körper noch in einer uns näher liegenden Zeit als unzerlegbare betrachtet und dann als noch zusammengesetzt nachgewiesen worden sind: so jedoch, daß aus ihnen ein auch sonst vorkommendes Element (Sauerstoff z. B.) abgeschieden und nun das seiner Existenz nach bereits früher gekannte andere Element (ich erinnere an das Uran, an das Vanadium) in reinerem Zustand erhalten wurde; wie ich auch andererseits es unbesprochen lassen muß, daß ausgezeichnete Chemiker zeitweise für einzelne jetzt noch als unzerlegbare betrachtete Körper vermutheten, dieselben seien in solcher Weise zusammengesetzt (der Stickstoff z. B. sauerstoffhaltig, Schwefel und Phosphor Verbindungen von Sauerstoff und Wasserstoff mit eigenthümlichen Elementen). — Was an Erkenntniß neuer und besserer Methoden der Nachweisung, der Scheidung verschiedener Substanzen zu der Ausbildung der analytischen Chemie beigetragen hat, spiegelt sich in allen den im Vorhergehenden kurz zusammengefaßten oder kaum berührten Resultaten der Forschung. Aber die Besprechung, wie jedes dieser Resultate erlangt wurde, würde eine Erörterung von Einzelnheiten nothwendig machen, welche mit der Aufgabe dieses Buches, die allgemeinen Richtungen der Entwickelung unserer Wissenschaft zu schildern, schwer verträglich wäre. Nur Das habe ich hier hervorzuheben, daß, wie jetzt noch die chemischen Untersuchungen sich vorzugsweise auf Versuche mit Substanzen stützen, die man ganz eigentlich unter Händen hat, früher noch mehr die Beachtung und Benutzung solcher Wirkungen zurücktrat, welche verschiedene Körper in charakteristischer Weise in die Ferne ausüben: solcher Wirkungen, wie diejenigen sind, welche die zuletzt dem Verzeichnisse der unzerlegbaren Körper hinzugekommenen Substanzen entdecken ließen. Ganz unbeachtet blieben derartige Wirkungen allerdings auch in ziemlich

weit entfernten Abschnitten der Zeit nicht, in welcher man überhaupt sich mit der Chemie als einer Naturwissenschaft beschäftigte. In der zweiten Hälfte des siebenzehnten Jahrhunderts benutzte schon Boyle das magnetische Verhalten von Granaten als Anhaltspunkt dafür, über einen Eisengehalt dieses Minerales zu urtheilen, und mehr noch gehört hierher, daß bereits in dem vorigen Jahrhundert die Färbung der Flamme durch einzelne Substanzen als ein Kriterium zur Unterscheidung derselben hervorgehoben wurde. Aber was liegt zwischen Marggraf's Beobachtung (1759) bezüglich der Verschiedenheit des Natrons vom Kali, daß bei dem Verpuffen mit Kohlenstaub das salpetersaure Salz der ersteren Base eine gelbe, das der letzteren eine bläuliche Flamme zeige, und der jetzt erlangten Kenntniß, wie die Färbung der Flamme und die Prüfung der Färbung zur Unterscheidung verschiedener Substanzen verwerthbar ist; was liegt zwischen jener ersten Benutzung einer optischen Eigenschaft der durch die Anwesenheit einer gewissen Substanz afficirten Flamme für die analytische Chemie und der Spectralanalyse, wie sie, nach darauf bezüglichen vorgängigen aber für die Chemie nicht fruchtbar gewordenen Beobachtungen und Versuchen Anderer (ich komme darauf in einem späteren Abschnitt zurück) von 1859 an durch Kirchhoff und Bunsen selbstständig begründet und ausgebildet worden ist. Das damit gegebene Hülfsmittel, über den chemischen Bestand solcher Körper Etwas zu erfahren, welche weit von der Erde entfernt dem Forscher, wiederum im eigentlichsten Sinne des Wortes, unerreichbare sind, bewährte sich bei der Untersuchung greifbarer Objecte auch in der Weise, daß es bis dahin übersehene einfache Substanzen als eigenthümliche erkennen ließ: Kirchhoff und Bunsen entdeckten 1860 das Cäsium und 1861 das Rubidium, Crookes 1861 und unabhängig davon Lamy 1862 das Thallium, Reich und Richter 1863 das Indium.

So viel über die Erkenntniß der unzerlegbaren Substanzen, aus welchen — so weit uns bekannt — alle Körper be-

stehen. Welche Ansichten haben sich bezüglich der Vereinigung solcher unzerlegbarer Körper zu zusammengesetzten, und dieser dann unter einander zu noch zusammengesetzteren geltend gemacht? welche allgemeinere Regelmäßigkeiten sind als bei solchen Vereinigungen vorkommend wahrgenommen, welche Gesetze als sie beherrschend erkannt worden?

Ansichten über das Wesen der chemischen Verbindung und Erkenntniß der festen Proportionen.

Wie weit sich die Verwandtschaftslehre bereits vor Lavoisier entwickelt hatte und welche Ansichten über die dahin gehörigen chemischen Vorgänge und die Ursachen derselben von den letzten Anhängern der Phlogistontheorie aufgestellt und gelehrt wurden, fand in einer für hier genügenden Weise bereits S. 105 ff. Besprechung. Lavoisier selbst hat diesem Gegenstande, wie ausdrücklich er die Wichtigkeit desselben auch anerkannt hat (vgl. z. B. S. 86, Anmerk.), speziellere Bearbeitung nicht zugewendet; früher schon hatte ich zu erinnern, daß gerade dieser Theil unserer Wissenschaft ganz so, wie er unter der Herrschaft der Phlogistontheorie ausgebildet worden war, von dem s. g. antiphlogistischen System übernommen wurde und in der ersten Zeit der Anerkennung des letzteren noch in Geltung war. — Kurz nur habe ich, um des Gegensatzes bald zu erörternder Meinungen willen, hier zusammenzufassen, wie damals die Verwandtschaftsvorgänge — wesentlich so wie Bergman es gelehrt hatte — aufgefaßt wurden. Die Verwandtschaftskraft könne mit der allgemeinen Attraction identisch sein, wirke aber anders, weil zwischen kleinsten Theilchen, und für die Art der Wirkung könne dann die ungleiche Gestalt und die verschiedene Stellung der kleinsten Theilchen der sich dargebotenen Körper von Einflusse sein. Unter denselben Umständen — bei gleicher Art der Einwirkung, sofern diese zwischen den Körpern in Lösung derselben oder ohne Anwendung eines Lösungsmittels, bei einer niedrigeren oder einer höheren Temperatur

[illegible] sich [illegible] — [illegible] der Anziehung zwischen
[illegible] Körper [illegible]
[illegible] namentlich [illegible]
[illegible] welchen Mengenverhältnisse [illegible]
[illegible] Die Verwandtschaftsgrößen
seien, nicht absolut aber doch in Beziehung auf ihre Verschiedenheit unter einander, erkennbar aus den Vorgängen, bei welchen Zersetzungen stattfinden; solche Erkenntniß erhalte ihren Ausdruck in der Aufstellung von s. g. Verwandtschaftstafeln (vgl. S. 166 ff.). Wie verschieden diese Verwandtschaftsgrößen seien und wie auf der Verschiedenheit derselben das Zustandekommen von Zersetzungen beruhe, hatte man auch bereits in der Art zu verdeutlichen versucht, daß man für die, gewissen Paaren von Körpern unter bestimmten Umständen zukommenden Verwandtschaftsgrößen Zahlen hinstellte: so gewählte, daß die bei dem Zusammenbringen sich zersetzender Substanzen, resp. Dessen was dieselben enthalten, auf Zersetzung hinwirkenden Verwandtschaftsgrößen sich größer ergeben, als die das Bestehen der angewendeten Substanzen verursachenden.

Vielem hiervon entspricht — es ist schier überflüssig, darauf besonders aufmerksam zu machen — mindestens nahezu den Vorstellungen, welche Anfängern in der Chemie zur Vermittelung der Bekanntschaft mit den chemischen Vorgängen selbst jetzt noch mitgetheilt werden. Aber ein Anderes, der historischen Betrachtung entfernterer Zeiten etwas mehr Schwierigkeit Bietendes ist hier mit in den Kreis unserer Betrachtung zu ziehen: welche Ansichten man bezüglich der Gewichtsverhältnisse hatte, nach denen sich ungleichartige Substanzen zu chemischen Verbindungen vereinigen. Schwierigkeit erwächst hier namentlich dadurch, daß die Vermuthung nahe liegt, auf uns geläufige, präcisere [illegible] Fragen Antworten schon in eine Zeit zu [illegible], in welcher diese Fragen noch gar nicht in so [illegible] Weise gestellt wurden.

Daß die Beg[illegible] Verbindung [illegible]

erfaßt war, hatte ich bereits S. 101 zu erinnern; und wenn ich da erwähnt habe, daß wohl am Frühesten sich für den Zinnober als eine zusammengesetzte Substanz richtige Angabe der Bestandtheile findet, so könnte ich auch hier bemerken, daß für diese Substanz schon am Anfange des vorigen Jahrhunderts das Gewichtsverhältniß, nach welchem in ihr Schwefel und Quecksilber vereinigt sind, sehr annähernd richtig und mit solcher Bestimmtheit angegeben wird, daß jeder Zweifel daran als unberechtigt erscheinen möchte, ob man damals bereits dieses Verhältniß als ein constantes angesehen habe. Und jetzt mehren sich die Anzeichen dafür, daß man gewisse Gewichtsverhältnisse als für die Entstehung gewisser Verbindungen vorauszusetzende, als diesen Verbindungen wesentlich zukommende betrachtete. Wie wichtig ist in dieser Beziehung, daß Stahl für ganz verschiedene Substanzen die Ansicht aussprach, diese können aus den nämlichen Bestandtheilen aber nach verschiedenen Mengenverhältnissen derselben zusammengesetzt sein: Schwefel und Das, was wir schweflige Säure nennen, aus Vitriolsäure und Phlogiston, aber so, daß der erstere mehr und das letztere weniger Phlogiston in sich enthalte. Man würde Unrecht haben, solche Zurückführungen der Verschiedenheiten von Körpern auf ungleiche quantitative Zusammensetzung bei gleicher qualitativer mit Behauptungen früherer Zeit auf eine Linie stellen zu wollen: mit denen der älteren Alchemisten oder des Paracelsus z. B., daß die verschiedenen Metalle u. A. dieselben hypothetischen Grundbestandtheile in verschiedenen Verhältnissen enthalten; schon deßhalb, weil hier sich der Vorstellung ungleicher quantitativer Zusammensetzung immer noch die auch qualitativer Verschiedenheit des mit demselben Namen bezeichneten Grundbestandtheiles hinzugesellte (vgl. S. 15 und 24 f.). — Solche Erkenntniß, wie die eben angedeutete, schreitet dann weiter vor; für viele als zusammengesetzt erkannte oder für zusammengesetzt gehaltene Körper sucht man das Gewichtsverhältniß der Bestandtheile, welches gerade ihnen zukomme, zu ermitteln, und das Bestreben, hier zu genauen Resultaten zu gelangen,

kann als Zeugniß dafür abgebend angesehen werden, man habe dieses Verhältniß als ein wesentlich ihnen zustehendes und nicht als ein geradezu veränderliches betrachtet. Welche Mühe gab sich z. B. Bergman, den relativen und auch den absoluten Gehalt verschiedener Substanzen, in denen man damals Phlogiston als Bestandtheil annahm, an diesem zu ermitteln; welche Mühe gaben sich die letzten Anhänger des phlogistischen Systemes, für die verschiedenartigsten Substanzen, namentlich aber für die Salze, die quantitative Zusammensetzung festzustellen. Mit welcher Sorgfalt suchte man andererseits die Verhältnisse der Mengen verschiedener Substanzen ausfindig zu machen, welche bei einem gewissen Vorgange zu wechselseitiger Einwirkung kommen; auch das Verhältniß der Volume verschiedener Gase, welche auf einander chemisch einwirken, wie ich Dies namentlich bei der Besprechung von Cavendish' Arbeiten (vgl. S. 70 ff.) hervorzuheben hatte.

Für viele chemische Verbindungen glaubte man also schon vor Lavoisier an ein constantes Zusammensetzungsverhältniß derselben; aber daß man als eigentliche chemische Verbindungen diejenigen principiell unterschieden habe, welche nach bestimmten und constanten Proportionen zusammengesetzt seien, scheint mir nicht der Fall gewesen zu sein. Ein stetiger Wechsel — innerhalb gewisser Grenzen — der Menge eines Bestandtheiles einer wahren Verbindung, der des anderen gegenüber, wird doch in einer Weise statuirt, wie er der Erfassung einer derartigen Ansicht nicht entspricht. Eine solche Meinung, wie sie um die Mitte des vorigen Jahrhunderts mehrfach ausgesprochen wurde: daß der in dem Eisen angenommene erdige Bestandtheil (der Eisenkalk) sich verbinden könne mit einer gewissen Menge Phlogiston zu Eisen und mit noch mehr Phlogiston zu Stahl, hatte zwar Bergman nicht mehr, welcher das in dem Stahl neben Eisen Enthaltene als Graphitartiges erkannte (allerdings auch dieses als phlogistonhaltig betrachtend); Bergman glaubte an einen für die verschiedenen Metalle wechselnden, doch für jedes einzelne unter ihnen, bei wirklich metallischem Zustande

desselben, wesentlich constanten Phlogistongehalt dieser Classe von Körpern. Aber was man als Erkenntniß constanter Proportionen ansehen könnte, tritt zurück, wo es sich um die Betrachtung von Metallsalzen handelt: theilweise auf Ungenauigkeit seiner Versuche beruhte es, wenn Bergman annahm, es könne dasselbe Metall unter Verlust von ungleichen, weniger oder mehr verschiedenen Mengen Phlogiston sich in verschiedenen Säuren zu Metallsalzen lösen; es würde Dies, verdeutlichen wir es uns durch Uebersetzung in die Ausdrucksweise einer berichtigten Erkenntniß, Dem entsprechen, daß ein Metall mit etwas mehr oder etwas weniger Sauerstoff vereinigt sich mit verschiedenen Säuren zu Metallsalzen verbinde.

In erhöhtem Grade ist die Ueberzeugung, daß die eigentlichen chemischen Verbindungen nach ganz bestimmten Proportionen zusammengesetzt seien, für Lavoisier anzuerkennen. Von der Zusammensetzung der verschiedenen Säuren spricht dieser Forscher als einer für jeden dieser Körper ganz bestimmten und als einer, deren Verhältniß genau zu ermitteln sei; ein verschiedenes Zusammensetzungsverhältniß wird für verschiedene Säuren oder als solche betrachtete Körper: für die schweflige und die Schwefelsäure, für die Salzsäure und die oxydirte Salzsäure (das Chlor) z. B. als Ursache der Verschiedenheit hervorgehoben, und wenn in Lavoisier's Abhandlung über die Verwandtschaft des Sauerstoffs zu verschiedenen Substanzen (vgl. S. 199) noch davon die Rede ist, daß die Salpeterluft (das Stickoxyd) sich mit Sauerstoff nicht nur nach zwei Verhältnissen vereinigen (zwei Stufen der Sättigung annehmen, ist der da gebrauchte Ausdruck) könne, sondern nach unendlich vielen und unter Bildung von eben so vielen verschiedenen Salpetersäuren, von der farblosen bis zu der stärkest rothen und rauchenden, — so wird doch wenige Jahre später in seinem Traité de chimie gelehrt, daß dem Stickstoff drei Stufen der Verbindung mit Sauerstoff zukommen: zu Salpetergas, zu salpetriger Säure und zu Salpetersäure, und daß die verschiedenen, ihrer Zusammensetzung nach zwischen den beiden letzteren Körpern stehenden Säuren Salpetersäure

seien, welche mehr oder weniger mit Salpetergas beladen sei. Den Sauerstoffgehalt des Oxydes eines Metalles betrachtet Lavoisier auch als einen constanten; eine Vergleichung der von ihm selbst und von Anderen angestellten Versuche läßt ihn (in der Seite 199 besprochenen Abhandlung über Metallfällungen) schließen, daß ein Metall die nämliche Menge Sauerstoff aufnimmt, mag es durch Erhitzen an der Luft verkalkt werden oder dadurch, daß man es ein anderes, bisher in einer Säure gelöstes Metall aus dieser Lösung ausfällen läßt; ohne zu verkennen, daß einzelnen Metallen (namentlich dem Eisen) verschiedene Oxydationsstufen zukommen, spricht Lavoisier doch geradezu aus, daß jede metallische Substanz eine ihr eigenthümliche Menge Sauerstoff zur Oxydation verlange. Daß die Bestandtheile des Wassers nach einem bestimmten Verhältnisse zu diesem Körper vereinigt seien, bezweifelt Lavoisier nicht, und schon seine wiederholten Bemühungen, für Substanzen, die wir der organischen Chemie zutheilen, die quantitative Zusammensetzung zu ermitteln, lassen ersehen, daß er auch solche Substanzen als nach ganz bestimmten Proportionen zusammengesetzt betrachtete. — Weniger war es ausdrücklich behauptet, als vielmehr gar nicht in Frage gestellt, daß das Verhältniß, nach welchem die Bestandtheile gewisser Verbindungen sich vereinigen, für jede der letzteren ein besonderes und constantes sei. Lavoisier unterschied in seinem Traité de chimie bezüglich der Einwirkung einer Flüssigkeit auf einen anderen Körper unter Bildung eines flüssigen Productes zweierlei Vorgänge: die solution und die dissolution, und erläuterte seine Ansicht dahin, daß bei der solution nur eine innige Mischung aber keine chemische Veränderung der auf einander einwirkenden Substanzen statthabe, bei der dissolution hingegen chemische Veränderung dieser Substanzen: Zersetzung einer, Uebergang anderer in eine Verbindung, eines Metalles z. B. in Oxyd bei der Lösung in Säuren; von welcher Wichtigkeit ihm für diesen letzteren Vorgang und die Bildung der da entstehenden Verbindungen die Kenntniß der Gewichtsverhältnisse erschien, zeigt seine Be-

schreibung eines Apparates, welcher Versuche über diesen Gegenstand auszuführen und die Producte der Reaction ohne Verlust zu erhalten gestatte.

Die Ueberzeugung, daß den eigentlichen chemischen Verbindungen bestimmte und constante Zusammensetzungsverhältnisse zukommen, sprach sich hier immerhin noch mehr mittelbar als unmittelbar aus: wesentlich dadurch, daß die Ermittelung dieser Verhältnisse in einer Weise angestrebt wurde, welche schwer begreiflich wäre, wenn man nicht an die Constanz derselben geglaubt hätte. Die Constanz der Zusammensetzung solcher Verbindungen wurde in der Chemie, so wie diese zu Lavoisier's Zeit und in der zunächst folgenden durch die angesehensten Chemiker repräsentirt war, noch nicht allgemein und ausdrücklich behauptet, noch nicht als eine wesentliche Lehre unserer Wissenschaft ausmachend aufgefaßt. Weiter in darauf bezüglicher Erkenntniß schritten zwar damals bereits einzelne Chemiker vor, — namentlich in England Cavendish, in Deutschland Wenzel und Richter, — aber die Ansichten und Bestrebungen der Letzteren blieben zunächst noch ohne Einfluß, und ihre Arbeiten führten nicht dazu, daß jene Lehre zu einer anerkannten wurde. Später jedoch übten einzelne dieser Arbeiten, besser gewürdigt als vorher, Einfluß auf die Weiterentwickelung der Chemie aus: in Befestigung der Lehre von den Verbindungsverhältnissen und namentlich für die Erkenntniß der Regelmäßigkeiten, welche für diese Verhältnisse statthaben; bis zu der Besprechung des letzteren Gegenstandes verschiebe ich die Berichterstattung über jene früheren, ihrer Zeit vorauseilenden Leistungen.

Künstlich darzustellende Verbindungen waren es vorzugsweise, für welche zunächst eine Kenntniß der quantitativen Zusammensetzung sich ausbildete. Aber auch was die natürlich vorkommenden chemischen Verbindungen betrifft, suchte man bereits gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts, die Mischung derselben quantitativ festzustellen: an Bergman's Bemühungen in dieser Richtung reihten sich zunächst, erfolgreicher und genauere Resultate ergebend, namentlich von 1785 an die von

M. H. Klaproth (1743—1817) in Deutschland und von 1795 an die von L. N. Vauquelin (1763—1829) in Frankreich. Es war nicht lediglich die Untersuchung der qualitativen Zusammensetzung, die diese ausgezeichneten Chemiker bei ihren zahlreichen Analysen von Mineralien im Auge hatten, welche Wichtigkeit auch den in dieser Richtung ausgeführten Versuchen Derselben durch die Entdeckung einer Anzahl bis dahin unerkannt gebliebener unzerlegbarer Körper (vgl. S. 212 f.) zukam, sondern die Ermittelung der Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile der verschiedenen Mineralien war die Aufgabe, an deren Lösung die genannten Forscher unter Verbesserung der analytischen Methoden arbeiteten; und wiederum wären diese Bestrebungen schwer begreiflich, wollte man annehmen, die Gewichtsverhältnisse seien für diese Klasse von Verbindungen als unwesentlich in dem Sinne betrachtet worden, daß ganz allgemein eine solche Verbindung: das nämliche Mineral bald nach dieser, bald nach jener Proportion zusammengesetzt sein könne. Wohl ergaben sich für verschiedene Varietäten desselben, d. i. wegen der Uebereinstimmung gewisser Eigenschaften mit demselben Namen bezeichneten Minerals ungleiche Zusammensetzungen: ungleichere namentlich bei complicirter zusammengesetzten Mineralien; aber wenn auch die Angabe der Zusammensetzung eines Minerals meistens als auf das Mineral von einem bestimmten Fundorte sich beziehend mitgetheilt wurde, tritt doch unverkennbar bereits zu dem Begriff einer nach den äußeren Merkmalen festgestellten Mineralspecies der Begriff einer gewissen Zusammensetzung auch in quantitativer Beziehung als eines wesentlich Dazugehörigen.

Von den natürlich vorkommenden chemischen Verbindungen waren es aber namentlich die einfacher zusammengesetzten, welche zusammen mit den künstlich darzustellenden die Grundsteine abgaben, auf welchen die Erkenntniß der constanten Verbindungsverhältnisse sich aufbaute. Für die neutralen unter den löslichen Salzen unterlag es keinem Zweifel, daß sie als neutrale nur nach ganz bestimmten Verhältnissen aus den in sie eingehenden Bestandtheilen zusammengesetzt sein können. Für andere Salze

und namentlich für viele unlösliche war die Constanz der Zusammensetzung weniger selbstverständlich. Für Metalloxyde und Schwefelmetalle lagen gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts ziemlich zahlreiche Bestimmungen der Zusammensetzung vor, und für die ersteren wenigstens war Lavoisier's vorhin in Erinnerung gebrachte Ansicht, daß für jedes Metalloxyd das Zusammensetzungsverhältniß ein constantes sei, noch nicht von beachtenswerther Seite bestritten. Bezüglich des Verhältnisses, welches einer solchen Verbindung als constantes zukomme, konnten verschiedene Untersuchungen etwas verschiedene Resultate ergeben, der Wahrheit mehr oder weniger nahekommende und ohne daß dadurch die Constanz des Verhältnisses selbst in Zweifel gezogen worden wäre. Ein Zweifel an der Constanz dieser Verhältnisse, so wie dieselbe bisher angenommen war, ging auch zunächst nicht aus experimentalen Forschungen, sondern aus theoretischen hervor. Die letzteren fallen der Zeit nach fast mit dem ersten ganz bestimmten Ausspruche eines bei seinen Fachgenossen bereits in Ansehen stehenden Chemikers zusammen, daß die eigentlichen chemischen Verbindungen allgemein ihre Bestandtheile nach fixen Proportionen vereinigt enthalten.

J. L. Proust (1755—1826) hat Dies ausgesprochen: ein französischer Chemiker, welcher indessen die auf die Erkenntniß und die Geltendmachung dieser Gesetzmäßigkeit bezüglichen Arbeiten wie die Mehrzahl seiner übrigen, für die Chemie so nützlichen Forschungen während eines längeren Aufenthaltes in Spanien ausgeführt hat. In einer 1799 veröffentlichten Abhandlung, welche Untersuchungen über das Kupfer zum Gegenstande hat*): wo er von dem natürlichen kohlensauren Kupfer handelte, aus dessen Lösung in Salpetersäure durch Fällung mit kohlensaurem Alkali wieder eine, der ursprünglich angewendeten gleiche Menge kohlensauren Kupfers erhalten werde, — da sprach er es aus: eine solche Thatsache müsse die unsichtbare Hand anerkennen lassen, welche für uns bei der Bildung der Verbind-

*) Annales de chimie, T. XXXII, p. 30.

ungen die Wage halte und nach ihrem Belieben die denselben zukommenden Eigenschaften forme; man müsse daraus schließen, daß die Wirkungen der Natur in den Tiefen der Erde dieselben seien, wie an der Oberfläche derselben oder wie in den Laboratorien; und die stets unveränderlichen Gewichtsverhältnisse, diese constanten Attribute, welche die wahren Verbindungen, die künstlich hervorgebrachten wie die natürlich vorkommenden, charakterisiren: kurz gesagt, dieses pondus naturae, welches Stahl so richtig ersehen habe, — alles Dies sei von der Willkür des Chemikers ebenso unabhängig als das Gesetz der Wahlverwandtschaft, das alle Verbindungen beherrsche. — Proust sprach hier von Verbindungen, welche er als composés vrais bezeichnete oder auch als combinaisons réelles in dem Sinne, welchen die Chemie mit diesem Ausdrucke verknüpfe. Bei Besprechung des Kupferoxydhydrates unterschied er solche Verbindungen von anderen zusammengesetzten Körpern: Wasser gehe in die Zusammensetzung dieses Hydrates unter Freiwerden von Wärme ein, wie Dies alle Flüssigkeiten thun, wenn sie sich von dem Zustande eines Gemisches (mélange) zu dem einer Verbindung (combinaison) erheben; und wie er hier hervorhob, daß in dem Kupferoxydhydrat nicht mehr die Feuchtigkeit des Wassers, nicht mehr die Farbe des wasserfreien Kupferoxydes vorhanden sei, zeigt uns, wie er das Begabtsein eines zusammengesetzten Körpers mit besonderen, von denen der Bestandtheile verschiedenen Eigenschaften als charakteristisch betrachtete dafür, daß ein solcher Körper der Classe der s. g. wahren oder wirklichen chemischen Verbindungen zugehöre.

Diese Ueberzeugung von der Existenz constanter Verhältnisse bei der Zusammenfügung solcher Verbindungen blieb bei Proust unerschüttert, auch als er über das bereits vor ihm Bekannte hinaus nachwies, daß zwei unzerlegbare Körper sich nach verschiedenen Verhältnissen verbinden können. Daß das Zinn sich mit zwei distincten Mengen Sauerstoff vereinigen kann, zeigte er 1800*); und 1802**), daß das Eisen zweier

*) Journal de physique, T. LI, p. 174.

**) Daselbst T. LIV, p. 89.

Schwefelungsstufen fähig ist. Als er in dem letzteren Jahre seine Untersuchungen über das Antimon*) veröffentlichte, hob er hervor, daß dieses Metall, irgendwie mit Schwefel vereinigt, immer dieselbe Menge Schwefel aufnehme, und als Schlußfolgerung: das Antimon gehorche dem für alle Metalle, welche sich mit Schwefel vereinigen können, gültigen Gesetze, sofern es sich mit einer von der Natur unveränderlich festgestellten Menge Schwefel verbinde, welche vergrößern oder verringern zu können, dem Menschen nicht gegeben sei; das Antimon vereinige sich nach zwei bestimmt unterschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff, und die sauerstoffreichere Verbindung lasse die Natur, welche die Proportionen der wahren Verbindungen nicht dem Zufall anheim gebe, auch als Mineral vorkommen.

Diese Lehre, daß die Zusammensetzungsverhältnisse der wahren Verbindungen allgemein feste und auch dann, wenn dieselben Elemente sich nach verschiedenen Verhältnissen vereinigen, nicht stetig sondern nur sprungweise sich ändernde seien, fand aber in Frankreich Widerspruch bei einem Forscher, welcher durch eine Reihe wichtiger Arbeiten sich großes Ansehen in unserer Wissenschaft erworben hatte. Cl. L. Berthollet (1748—1822) versuchte diese Lehre zu widerlegen und die constanten Zusammensetzungen, welche Proust als die Consequenzen eines Naturgesetzes aufgefaßt hatte, als Ausnahmen von Dem hinzustellen, was gesetzmäßig die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen beherrsche. Die Ansichten Berthollet's über den letzteren Gegenstand stehen in so nahen Beziehungen zu seinen Vorstellungen über das Wesen der chemischen Verwandtschaft und Das, was auf die Erfolge der letzteren Einfluß ausübe, daß auch an diese Vorstellungen hier zu erinnern ist.

Wenn man auch schon in früheren Arbeiten Berthollet's Keime der Ansichten finden kann, welche Derselbe dann in einer, die Chemiker so viel und so lange beschäftigenden Weise geltend

*) Journal de physique, T. LV, p. 325.

zu machen gesucht hat: bestimmter ausgesprochen sind doch diese Ansichten zuerst in den „Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft“, welche (eine längere Abhandlung und zwei Fortsetzungen zu derselben) Berthollet, damals Begleiter Napoleon's auf der Expedition nach Aegypten, im Juli 1799 vor dem ägyptischen Institute zu Kairo las. Veröffentlicht wurden diese Untersuchungen 1801; erweitert und theilweise präciser gefaßt erschienen sie 1803 in dem berühmten „Versuch einer chemischen Statik“. — Keine Veranlassung liegt uns vor, was diese Schriften als wesentlichen Inhalt haben getrennt zu betrachten, sondern in Einer Darstellung darf ich anzugeben versuchen, wie Berthollet der älteren, von Bergman formulirten Verwandtschaftslehre und den damals neueren, durch Proust vertretenen Ansichten über die Zusammensetzungsverhältnisse der wahren chemischen Verbindungen entgegentrat.

Auch Berthollet hielt es, ähnlich wie Bergman, für wahrscheinlich, daß die chemische Anziehung und die, welche er als die astronomische bezeichnete, eine und dieselbe Eigenschaft der Körper seien: verschieden wirkend deßhalb, weil die letztere statthabe zwischen so weit von einander entfernten Massen, daß die Form, die Abstände und die eigenthümlichen Beschaffenheiten der Molecüle keinen Einfluß ausüben, während diese besonderen und vielfach unbestimmten Umstände für die erstere Art der Anziehung wesentlich mit in Betracht kommen. Aber in entschiedener Weise trat Berthollet fundamentalen Ansichten der, von ihm selbst als die allgemein angenommene anerkannten Verwandtschaftslehre Bergman's entgegen. Von vornherein stellte er in Abrede, daß die Verwandtschaftsgrößen absolute seien, auf Grund deren Verschiedenheit von zwei Substanzen, die beide zu einem dritten Körper Verwandtschaft haben, so wie Bergman dies gelehrt hatte nur die eine und nicht die andere sich mit dem dritten Körper vereinige. Keineswegs werde nur auf Grund der Verschiedenheit der Verwandtschaftsgrößen und glattweg eine Substanz aus der Verbindung mit einer zweiten bei Einwirkung eines dritten Körpers abgeschieden und lassen sich durch die Fest-

stellung solcher Zersetzungen die Verwandtschaftsgrößen auch nur der Reihe nach, in welche sie sich als zu- oder abnehmende ordnen, ermitteln; die Verwandtschaftstafeln, urtheilte Berthollet, seien Nichts als ziemlich unfruchtbare Register gewisser Thatsachen. Bergman hatte die ungleiche Größe der chemischen Anziehungen als die alleinige Ursache der Zersetzungen betrachtet, für welche s. g. Wahlverwandtschaften als zur Aeußerung kommend angenommen waren; Berthollet stellte Dem die Behauptung entgegen, unmittelbare Wirkung der chemischen Anziehung könne immer nur Verbindung sein. Bergman hatte die Größe der chemischen Anziehung zwischen gewissen Substanzen, für sonst dieselben Umstände, als abhängig von der qualitativen Natur der Substanzen und im Allgemeinen unabhängig von dem Mengenverhältnisse derselben betrachtet; Berthollet war der Ansicht, daß, wenn die chemische Affinität ihrem Ursprunge nach nicht von der allgemeinen Attraction verschieden sei, auch die erstere den Gesetzen unterworfen sein müsse, welche die Mechanik für die letztere bezüglich der Wirkung der Masse festgestellt habe, und auch auf die chemische Anziehung müsse es von Einflusse sein, in welcher Gewichtsmenge man einen Körper auf einen anderen einwirken lasse. Es müsse die Menge einer Substanz, welche einem Körper aus der Verbindung mit ihm durch einen anderen Körper entzogen werde, außer durch die Größen der Verwandtschaften der beiden Körper zu jener Substanz auch durch die Mengen dieser Körper bedingt sein, und für jeden Körper müsse dafür, wie viel von jener Substanz er in Verbindung mit sich halte, durch Vermehrung seiner Menge ersetzt werden können, was ihm an Verwandtschaftsgröße abgehe; bei der Einwirkung von zwei Körpern auf eine Substanz, zu welcher beide Verwandtschaft haben, könne sich die vorhandene Menge dieser Substanz nur unter jene beiden Körper, nach dem zusammengesetzten Verhältnisse der Verwandtschaftsgrößen und der Mengen oder nach dem Verhältnisse der sogenannten chemischen Massen derselben, theilen. Wo vollständige Zersetzung einer Verbindung durch einen Körper stattfindet, welcher zu einem Bestandtheile

der ersteren Verwandtschaft besitzt, da kommen nach Berthollet andere Umstände mit in's Spiel: namentlich die von ihm als Cohäsion und Elasticität bezeichneten Eigenschaften der Körper. Die Cohäsion definirte er als die Anziehung, welche zwischen gleichartigen kleinsten Theilchen statthabe, aber er verstand darunter wesentlich den Widerstand einer Substanz gegen das Eingehen in Lösung, und die Ausscheidung einer Substanz im starren Zustande betrachtete er ebenso als auf der unter den obwaltenden Umständen ihr zukommenden Cohäsion beruhend; die irrige Lehre von den Wahlverwandtschaften und den durch sie bewirkten Zersetzungen, die vergebliche Aufstellung von Verwandtschaftstafeln seien wesentlich auf Thatsachen basirt, welche Zersetzungen unter Bildung von Niederschlägen betreffen und für deren Deutung man den Antheil, welcher der Cohäsion des sich Ausscheidenden zukomme, nicht erkannt habe. Unter der Elasticität verstand er das Bestreben der gleichartigen Theilchen flüchtiger Körper, sich von einander zu entfernen, und er besprach, wie durch Temperaturerhöhung für gewisse Körper die Elasticität, d. h. die Flüchtigkeit gesteigert werde und welchen Einfluß Dies auf den endlichen Verlauf einer Reaction haben könne. Aber eingehender brauche ich hier nicht darzulegen, welche Ansichten Berthollet über das Zustandekommen solcher vollständiger Zersetzungen entwickelte, die man vorher als Wirkungen der Wahlverwandtschaft betrachtet hatte: wie er hier successive Herstellungen eines chemischen Gleichgewichtes annahm, durch Theilung Dessen, auf was verschiedene Substanzen einwirken, nach dem Verhältnisse der chemischen Massen derselben unter sie, und Störungen dieses Gleichgewichtes in Folge davon, daß Etwas auf Grund seiner Cohäsion oder seiner Elasticität sich der chemischen Einwirkung des sonst noch Vorhandenen entziehe; Das sind Sätze, welche jetzt noch der Kenntnißnahme auch des angehenden Chemikers in solcher Weise unterliegen, daß uns die hier gegebenen Erinnerungen an Berthollet's Verwandtschaftslehre genügen können.

Genauere Angabe ist jedoch hier dafür noch nöthig, welche Ansichten Berthollet, in Verknüpfung mit denen über die

Verwandtschaft und über die bei chemischen Wirkungen sonst noch in Betracht kommenden Umstände, bezüglich der Gewichtsverhältnisse hegte, nach welchen sich Verbindungen aus den Bestandtheilen derselben zusammensetzen. — Die 1801 veröffentlichten „Untersuchungen" (vgl. S. 228) enthielten hierüber bereits Charakteristisches: da z. B., wo Berthollet besprach, daß die bei Zersetzung von Salzen sich ausscheidenden unlöslichen Bestandtheile derselben (Erden z. B.) noch mit einer gewissen und zwar veränderlichen Menge des vorher mit ihnen vereinigten anderen Bestandtheiles (der Säure) verbunden sein können; hervortretender noch da, wo Berthollet von den metallischen Auflösungen und Niederschlägen handelte. Hier wurde geradezu gelehret, daß in einer Auflösung des Quecksilbers in Schwefelsäure oder in Salpetersäure die Menge des das Quecksilber oxydirenden Sauerstoffs eine zwischen zwei Grenzen: dem Minimum und dem Maximum der Oxydation des Metalles, stetig variabele sei, und daß Aehnliches auch bei anderen Metalllösungen vorkomme; ausdrücklich erklärte es Berthollet für eine nicht richtige Behauptung, wenn man sage, daß für die Vereinigung einer Säure mit einem Metall immer ein ganz bestimmtes Verhältniß der Menge des das Metall oxydirenden Sauerstoffs zu der des Metalles gefordert werde (der Widerspruch ging, wie es mir scheint, gegen Lavoisier's S. 222 erwähnte Behauptung), und daraus folge, daß die Metallverbindungen, in welchen das Verhältniß des Sauerstoffs und der Säure zu dem Metall unbestimmt oder variabel sei, in der chemischen Nomenclatur nur in unbestimmter und schwankender Weise durch Kunstwörter bezeichnet werden können. — Weiter gehend und schärfer noch äußerte sich Berthollet in der 1803 erschienenen chemischen Statik, unter dem Einflusse des Widerspruches gegen seine Vorstellungen, welcher in den Behauptungen Proust's lag, über die ich S. 225 ff. berichtet habe; und dem letzterwähnten Werk ist hier noch zur Vervollständigung des bereits Dargelegten Einiges zu entnehmen, was Streitfragen unserer Wissenschaft in dem ersten Decennium dieses Jahrhunderts abgab.

[illegible] auf die Zusammensetzungsverhält- [illegible] zukommt, daran zu erinnern, was [illegible] verstand. Er unterschied [illegible] bestimmtem Maße von Verbindungen [illegible] einer Auflösung beruhe lediglich [illegible] eines — starren oder flüssigen [illegible] einer Flüssigkeit, und der [illegible] der specifischen Gewichte beider [illegible] bei der Vereinigung [illegible] neuen. Eine Auflösung sei [illegible], aber eine schwache, bei welcher [illegible] aufgehoben finde, die anderen [illegible] der vereinigten Körper [illegible] seien solche [illegible] dem, was als Verbindung [illegible] entstehe aber ein Körper [illegible] als die der ihn zusammen- [illegible]. — Um die quantitative Zusammensetzung [illegible] handelt es sich uns nun [illegible] der früheren Auffassung dieses Gegen- [illegible] die Beantwortung der Frage, nach welchen [illegible] zu Verbindungen vereinigen können, [illegible], nach welchen Verhältnissen solche [illegible] sind, die bei chemischen Processen [illegible]. Daß man hier bestimmte Verhält- [illegible] sei oft so gedeutet worden, als ob es [illegible] der Verbindungen sei, sich nach con- [illegible] zu bilden; aber Dies sei ein Irrthum. [illegible] nach bestimmten Verhältnissen sich bilden, [illegible] Umstände: Cohäsion und Elasticität, [illegible] Einfluß. Für die Salze, deren Zusammen- [illegible] zunächst besprach, sei das Verhältniß, nach [illegible] Säure und eine Base in Lösung gegenseitig [illegible] bestimmtes; brauche eine und dieselbe Menge [illegible] Art zur Neutralisation von verschiedenen

Körpern der anderen Art ungleiche Mengen, so üben diese doch die gleiche Wirkung aus; die Wirkungen seien aber die Producte der Mengen und der Verwandtschaftsgrößen, und die letzteren ergeben sich also hier als im umgekehrten Verhältnisse zu den ersteren stehend. So lange Alles gelöst bleibe, können indessen auch nach allen anderen Verhältnissen die Bestandtheile des Salzes in wahrer chemischer Verbindung untereinander sein. Für ein zur Ausscheidung kommendes Salz könne die Zusammensetzung dann eine constante sein, wenn die Cohäsion (Schwerlöslichkeit) des Salzes für ein gewisses Verhältniß der Bestandtheile von der der letzteren sehr verschieden sei; eine sehr lösliche Säure und eine sehr lösliche Base können ein solches schwerer lösliches Salz von constanter Zusammensetzung bilden, aber wenn von den zwei Bestandtheilen eines Salzes der eine leichtlöslich, der andere schwer- oder unlöslich sei, können von einem Grenzverhältniß an, bei welchem die für die Ausscheidung des ersteren nöthige Menge des letzteren Bestandtheiles eben vorhanden sei, nach stetig wechselnden Verhältnissen noch andere Verbindungen existiren, in welchen auf eine gewisse Menge des leichtlöslichen Bestandtheiles stetig zunehmende Mengen des anderen enthalten seien. Aehnliches habe da statt, wo der eine Bestandtheil mit großer Elasticität begabt sei, der andere nicht; es ist unnöthig, auch hierfür näher anzugeben, wie Berthollet z. B. für die Verbindungen der Kohlensäure mit einer Base die verschiedensten Verhältnisse als innerhalb gewisser Grenzen nothwendig mögliche betrachtete. Aber auch für die Zusammensetzung der einfacheren Verbindungen kommen nach ihm die ungleichen Grade der Cohäsion und der Elasticität wesentlich mit in Betracht, wenn die Vereinigungsverhältnisse der Elemente constante oder auch nur in gewisse Grenzen eingeschlossen seien. Zwei Elemente, deren Cohäsion bez.-w. Elasticität nahezu dieselbe und auch die ihren Verbindungen zukommende sei, können sich nach allen Verhältnissen vereinigen. Finde für Ein Verhältniß in Folge eintretender stärkerer Condensation eine bedeutende Abänderung einer dieser Eigenschaften statt — wie denn z. B. dem Wasser eine viel ge-

...amme als [...] Bestandtheilen: — [...] re-
...mit veränderter Zusammensetzung. Seien
...die beiden Elemente sehr ungleich, so
...möge erhalten, von welchen es aber zwischen
...ammensetzung stetig variiren könne; habe das
...e beträchtliche Cohäsion und das andere eine
...Elasticität, so ergebe sich ein Grenzverhältniß, sofern
...Menge des ersteren dafür, daß seine Cohäsion über-
..., eine gewisse Menge des letzteren als Minimum
..., und ein anderes Grenzverhältniß, sofern eine ge-
...des letzteren Elementes dafür, daß seine Elasticität
...werde, eine gewisse Menge des ersteren als Mi-
...habe. Namentlich für Metalloxyde betrachtete
...solche Grenzverhältnisse, und Schwankungen der
...setzung innerhalb derselben, als statthabend, und aus-
...er jetzt die entgegenstehende Ansicht Proust's
...daß die Verbindungsverhältnisse der Oxyde wie der
...chemischen Verbindungen überhaupt durch ein un-
...festgestellt seien. Für die Metalle wie für
...welche des Eingehens in Verbindungen
...der Oxydation, daß die Menge des auf-
...Sauerstoffs nicht lediglich von der Verwandtschaft
...sondern auch von den Umständen abhänge,
...günstig oder ungünstig seien; ein sol-
...die Temperatur, wo denn allerdings
...durch Abschwächung der Cohäsion des
...Steigerung der Elasticität des Sauer-
...Oxydation eines Metalles vorzugsweise
...namentlich noch bezüglich der Zu-
...sprach sich Berthollet
...daß auch hier feste Pro-
...

...schuldig; er gab sie 1804
...Abhandlungen über die Schwefel-

und über die Sauerstoffverbindungen der Metalle*). Er drückte sein Erstaunen darüber aus, daß Berthollet die Behauptung, die Metalle können sich mit Schwefel nach wechselnden Verhältnissen verbinden, ohne Beweise ausspreche. Denn für eine ganze Anzahl Metalle kenne man ja nur Eine Schwefelungsstufe, und wenn für das Eisen dargethan sei, daß es sich nach zwei Verhältnissen mit Schwefel vereinige, so seien diese ebenso constante und fixe, wie die der Vereinigung desselben Metalles mit Sauerstoff. Dasselbe Princip, was die Bildung der einen Art dieser Verbindungen beherrsche, beherrsche auch die der anderen, und wenn die Natur und die Kunst zwischen dem Schwefeleisen mit dem Minimum und dem mit dem Maximum an Schwefel keine intermediär zusammengesetzten Verbindungen aufweisen, so habe man keinen Grund, sich mit der Annahme wechselnder Verhältnisse zu beeilen. Wenn er, Proust, den Schwefelgehalt des Schwefelantimons als etwas Constantes betrachte, so ziehe nicht er sondern die Natur den Bemühungen jedes Chemikers eine Schranke, welcher unternehmen wollte, Schwefelantimon mit etwas größerem oder etwas kleinerem Schwefelgehalte darzustellen. Je genauer und vielfältiger man die Verbindungen untersuche, um so mehr finde man die Existenz constanter Verhältnisse bestätigt; nur dürfe man nicht Gemenge und Gemische mit eigentlichen Verbindungen verwechseln. — Ebenso bestimmt sprach sich Proust auch jetzt über die Zusammensetzung der Oxyde aus, den ganzen Gegensatz hervorhebend, in welchem Berthollet's Lehre von den innerhalb gewisser Grenzen stetig wechselnden Verhältnissen zwischen einem Metall und Sauerstoff zu seiner eigenen Ansicht stand, daß die Oxydation aller der Vereinigung mit Sauerstoff fähiger Substanzen im Allgemeinen ganz bestimmte Verhältnisse einhalte. Letzteres ergebe sich bei der Betrachtung der Sauerstoffverbindungen des Schwefels, des Phosphors, des Stickstoffs u. A. ebenso wie bei der der Sauerstoffverbindungen, der Metalle. Proust

*) Journal de physique, T. LIX, p. 260 u. 321.

prüfte die Beweiskraft der von **Berthollet** für seine Behauptungen angeführten Thatsachen und die Zulässigkeit der von diesem Forscher gezogenen Folgerungen; auf die Einzelnheiten dieser Prüfung darf ich hier nicht eingehen. Aber das Resultat war wiederum für **Proust**, daß es, und ganz allgemein für die chemischen Verbindungen, fixe Proportionen gebe. Wenn es unmöglich ist, sagte er, eine Unze Salpetersäure, ein Oxyd, ein Schwefelmetall, einen Tropfen Wasser nach anderen Verhältnissen darzustellen, als die, welche die Natur diesen Verbindungen von Ewigkeit her angewiesen hat, so muß man zugestehen, daß es eine den Anordnungen der Natur unterworfene Wage giebt, welche selbst in unseren Laboratorien die Verhältnisse der Bestandtheile in den Verbindungen bestimmt. Speciell richtete sich aber noch **Proust**'s Betrachtung gegen die Verwechselung von Gemengen und Gemischen mit wahren chemischen Verbindungen: der Gemenge aus einem Metalle z. B. mit einem Oxyde desselben, in s. g. Metallasche, wie sie durch das Erhitzen von Zinn, Blei o. A. an der Luft erhalten wird und je nach der Menge des darin eingemengten Metalles sehr wechselnde Zusammensetzung ergeben kann. Wenn sich auch nicht direct mit Sicherheit entscheiden lasse, ob ein Molecül eines Metalles wirklich sprungweise zu einem Molecüle solchen Oxydes, wie man es kenne, werde oder unter Durchlaufen successiver Stadien in der Oxydation, so spreche doch die Analogie zu Gunsten der ersteren Ansicht. Kalilösung mit etwas Säure versetzt sei eine gemischte Lösung von Kali und einem Kalisalz; ein Molecül Kali oder auch einer Erde oder auch eines Metalloxydes nehme, wenn mit Säure zusammengebracht, nicht ein Viertheil oder die Hälfte der zu seiner Neutralisation nöthigen Menge derselben auf, sondern sofort die ganze Menge, welche ihm nach dem Maße seiner Verwandtschaft zu der Säure zukomme; und so sei es bei allen chemischen Verbindungen, so auch bei allen denen des Sauerstoffs. Gewiß werde dieses Element sich auch den Metallen gegenüber nicht anders verhalten, als dem Schwefel, dem Phosphor, dem Kohlenstoff gegenüber, mit wel-

, firen Proportionen
., daß die Metalle bei
sich mit soviel von ihm
..eren der Verhältnisse ent=
..imum und als Orydation
Proust führte Dies noch
..ische verschiedener Oryde des=
erhalten und untersucht werden
.e Oryde zu halten habe, wenn
. gelöst sind; er bekämpfte die von
..ten Ansichten (vgl. S. 231), und auch
..miker, welche für gewisse Metalle
..h darstellbarer ungleicher Orydations=
..ollten.
..gegnete hierauf in mehreren, 1805 ver=
..ungen*). Er habe nicht behauptet, daß
. verschiedener Körper auf einander über=
..dungen nach constanten Proportionen ent=
.., daß die Zahl solcher Verbindungen viel ge=
..an es geglaubt habe, und daß, wo solche con=
..nen vorkommen, der Grund dafür zu suchen
..äsionsverhältnissen der zur Einwirkung gebrachten
. in der bei der Verbindung vor sich gehenden Con=
..nd in der Elasticität, welche den Bestandtheilen der
. zukommen. Einmal mehr betonte er, daß man die
und die Elasticität als zwei Kräfte zu betrachten habe,
..r Verwandtschaftskraft entgegengesetzt seien und die
..en derselben einschränken, ihrerseits aber selbst mit der
..atur sich ändern. Aber auch in den Resultaten experi=
..er Forschung glaubte Berthollet immer noch Stützen
..ine Ansicht zu finden: nicht nur darin, daß Schwefel sich
verschiedenen Verhältnissen mit den Alkalien vereinigen
.e, sondern auch in der wechselnden Zusammensetzung, welche

*) Journal de physique, T. LX, p. 284 u. 345; T. LXI, p. 352.

nach verschiedenen damals vorliegenden Analysen dem Schwefelblei und anderen natürlich sich findenden Schwefelmetallen zukomme; endlich auch in Dem, was sich für Metalloxyde ergebe, denn für das Zinn seien jedenfalls mehr als die zwei von Proust angenommenen Oxydationsstufen anzuerkennen: mindestens fünf verschieden zusammengesetzte Oxyde, für das Blei mindestens vier und auch für das Eisen mehr als die beiden, nach Proust's Behauptung allein existirenden. Wohl mögen, meinte Berthollet, unter allen zwischen dem Maximal- und dem Minimalverhältniß liegenden möglichen Proportionen einzelne die bei der Oxydation sich vorzugsweise herstellenden sein; aber im Ganzen beharrte er doch bei seiner früheren Ansicht.

Einen erheblichen Schritt dafür, daß diese Discussion der Entscheidung zugeführt werde, that jetzt wieder Proust, in den von ihm 1806 veröffentlichten Untersuchungen über Kobalt-, Nickel- u. a. Erze *). Er unterschied hier einfacher zusammengesetzte Verbindungen als Elementar- oder eigentliche chemische Verbindungen von complicirter zusammengesetzten: Vereinigungen oder Mischungen der ersteren. Die eigentlichen Verbindungen seien in dem Mineralreiche (der unorganischen Chemie) aus zwei und höchstens aus drei, äußerst selten aus vier Elementen bestehend; in der Bildung der organisirten Körper erhebe sich die Natur zu eigentlichen Verbindungen, welche drei und mehr Elemente enthalten. Aber in den Vereinigungen oder Mischungen dieser eigentlichen Verbindungen können mehrere derselben, selbst bis zu fünf, zusammen vorkommen, und zwar nach wechselnden Verhältnissen: so in dem Fahlerz, für welches Klaproth's Analysen veränderliche Zusammensetzung ergeben haben. Dieses Mineral gehöre jedoch auch nicht zu der Classe der eigentlichen chemischen Verbindungen, mit deren Untersuchung jetzt die Chemiker beschäftigt seien, um die Principien zu ermitteln, nach welchen die Bildung derselben vor sich gehe. Klaproth selbst werde, wenn um seine Meinung be-

*) Journal de physique, T. LXIII, p. 364.

fragt, sagen, eine eigentliche chemische Verbindung sei eine privilegirte Bildung, welcher die Natur bestimmte Verhältnisse anweise: ein Etwas, das die Natur selbst in den Laboratorien immer nur mit der Wage in der Hand schaffe, pondere et mensura bestimmt sein lasse; für die wahren Verbindungen, werde Klaproth ferner sagen, sei Das zu beachten, daß ihre Eigenschaften so unveränderlich seien wie das Verhältniß ihrer Elemente. Eine ganze Reihe solcher Verbindungen zählte nun Proust auf, deren jede unter den verschiedensten Umständen gebildet und an den verschiedensten Orten vorkommend stets dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften besitzt. Anders sei es allerdings bei den Vereinigungen und Mischungen solcher Verbindungen. — Diese Ansichten legte Proust namentlich seinen Betrachtungen verschiedener schwefelhaltiger Mineralien zu Grunde. Aber auch über die Zusammensetzung der Oxyde sprach er sich 1806, bei Gelegenheit seiner da veröffentlichten Untersuchungen über das Kobalt*), noch einmal aus. Er erinnerte daran, daß mit Sicherheit Metalle bekannt seien, welche sich nach zwei Verhältnissen mit Sauerstoff vereinigen können, und er fügte jetzt hinzu, daß er nie die Absicht gehabt habe, die Zahl der für ein Metall möglichen Oxydationsstufen beschränken zu wollen. Aber die Existenz verschiedener Oxyde desselben Metalles müsse mit Sicherheit erwiesen und dürfe nicht auf unzuverlässige Resultate von Versuchen hin angenommen, nicht auf theoretische Betrachtungen hin vorausgesetzt werden. Für einzelne Metalle hielt Proust jetzt auch mehr als zwei Oxydationsstufen für möglich, als eigenthümliche und abgesehen von solchen intermediären, welche aus der Vereinigung wirklich eigenthümlicher hervorgehend zu betrachten seien; und daß ein Element nach dreierlei Verhältnissen Verbindung mit Sauerstoff eingehen könne, zeige ja auch der Stickstoff.

Nicht mehr an die Besprechung der Schwefel- und der Sauerstoffverbindungen der Metalle lehnte Berthollet die

*) Journal de physique, T. LXIII, p. 438.

Weiterführung der Discussion in der, 1806 veröffentlichten dritten Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft*) an. Im Allgemeinen erinnerte er hier daran, daß ihn seine Forschungen unterscheiden ließen zwischen Verbindungen, die immer nach demselben Verhältnisse zusammengesetzt seien (Wasser, Ammoniak z. B.), und anderen, deren Zusammensetzung innerhalb gewisser Grenzen veränderlich sei; Proust habe die über die letzteren Verbindungen ausgesprochenen Ansichten bekämpft, aber seine eigenen Meinungen je nach den zur Sprache gebrachten Gegenständen modificirt. Speciell besprach Berthollet hier aber nur die Auffassung Proust's bezüglich der Constitution solcher Flüssigkeiten, welche Kali nebst etwas Säure enthalten (vgl. S. 236), und suchte er die Unhaltbarkeit dieser Auffassung darzuthun; in der Erörterung noch anderer Beispiele wollte er zeigen, daß allerdings eine Säure und eine Base nach wechselnden Verhältnissen Verbindung eingehen können, namentlich Kohlensäure mit den Alkalien krystallisirbare Verbindungen nach sehr verschiedenen, allmälig sich ändernden Verhältnissen zu bilden im Stande sei.

So stand der Streit am Ende des Jahres 1806. Proust wie Berthollet waren im Wesentlichen bei ihren ursprünglichen Ansichten beharrend geblieben, wenn auch Jeder von Beiden gewisse Concessionen gemacht hatte: z. B. in dem Zugeständnisse der Existenz von Verbindungen, deren Zusammensetzung Ausnahmen von den als eigentlich geltend betrachteten Gesetzmäßigkeiten abgebe. Es war ein merkwürdiger, für die Entwickelung der Chemie im höchsten Grade wichtiger Streit, welcher hier zwischen zwei ausgezeichneten Forschern geführt wurde. Wie elementar und fast selbstverständlich erscheinen uns jetzt Wahrheiten, welche damals noch so lebhaft bestrittene, so schwer zur Anerkennung zu bringende waren! Welcher Gegensatz in der Art der Forschung und in der Beweisführung für

*) Journal de physique, T. LXIV, p. 168 u. 193.

die aufgestellten Behauptungen zeigt sich bei den Männern, über deren wissenschaftlichen und echt wissenschaftlich geführten Streit hier etwas eingehender zu berichten war! Berthollet kommt durch Speculation zu gewissen allgemeinen Sätzen, von welchen aus er deductiv die Thatsachen auffaßt, und auf Thatsachen, welche seinen Deductionen entsprechen, legt er vorzugsweise Gewicht; Proust erhebt sich, von den Resultaten einzelner analytischer Bestimmungen ausgehend, inductiv zu allgemeinen Sätzen, und von der Richtigkeit der letzteren überzeugt betrachtet er die Angaben über Thatsachen, welche mit diesen Sätzen nicht in Einklang stehen, als unrichtige, oder als auf Thatsachen von anderer Ordnung sich beziehend, als die, für welche jene Sätze ausgesprochen seien. Berthollet stützte sich vielfach auf die Angaben Anderer und kämpfte mit Munition, welche er Anderen entlieh; Proust's Waffen waren solche, welche er sich selbst verfertigt hatte: in allen Hauptsachen seine eigenen experimentalen Bestimmungen, an deren Zuverlässigkeit er nicht zweifelte. Erscheint jetzt Vielen der Streit als einer, dessen Ausgang nicht zweifelhaft sein konnte, und Berthollet's Beharren bei seinen Ansichten als ein hartnäckiger Widerspruch gegen klar dargelegte Wahrheiten: anders stellt sich die Sache, wenn wir uns in die damalige Zeit mehr hineindenken und von einer wissenschaftlichen Ueberzeugung, die uns jetzt freilich eine ganz geläufige ist, als einer damals erst noch zu begründenden uns frei halten. Wir dürfen nicht vergessen, wie unsicher damals noch in vielen Fällen die analytischen Methoden waren, und wie alle hierauf beruhenden Verschiedenheiten in den Resultaten verschiedener Chemiker für die Zusammensetzung derselben Verbindung für Berthollet eine verrätherische Unterstützung seiner Ansichten abgaben; nicht, daß viele Thatsachen später erst ihre Aufklärung erhalten konnten, als man nicht discutirte, ob wahre chemische Verbindungen nach stetig wechselnden Verhältnissen zusammengesetzt sein können, sondern zur Deutung der Beobachtungsresultate den Grundsatz benützen konnte, daß die Zusammensetzung solcher Verbindungen nur nach verhältnißmäßig wenigen Ver-

hältnissen möglich ist. Welche Bewandtniß es mit dem Säurerückhalt hat, welcher gewissen Basen bei der Ausfällung derselben leicht anhängt, fand dann erst seine richtigere Auffassung; wenn Berthollet in der wechselnden Zusammensetzung des niedergeschlagenen kohlensauren Salzes derselben Base oder für rein gehaltener Verbindungen der Kohlensäure mit demselben Alkali, wenn er in dem wechselnden Oxydationsgrade des Quecksilbers in der Auflösung desselben in Schwefel- oder Salpetersäure oder den daraus zu erhaltenden Salzen Beweise dafür sehen zu können glaubte, daß die Bestandtheile dieser Verbindungen nach stetig sich ändernden Verhältnissen zusammentreten, so war Dies etwas den Kenntnissen jener Zeit ganz Entsprechendes. Wäre in späterer Zeit die Lehre von den constanten Proportionen nicht schon als unzweifelhaft feststehend angenommen gewesen, so würde, was da über die Zusammensetzung der gefällten kohlensauren Magnesia oder des basisch-schwefelsauren Kupferoxydes u. a. nicht nur, sondern auch was von competentester Seite über die verschiedenen Verbindungen der Kohlensäure mit Ammoniak oder über die salpetersauren Salze des Quecksilbers gefunden worden ist, zur Begründung jener Lehre weniger als zur Bestreitung derselben geeignet befunden worden sein. Berthollet hat in diesem Streite oft Irriges behauptet; aber was er dabei unserer Wissenschaft in Schulung des Denkens über chemische Gegenstände genützt hat, soll nicht vergessen sein; von hohem Einflusse hierauf war sein Versuch einer chemischen Statik, erschien dieses Werk auch vielen, vorzugsweise dem Praktischen zugewendeten Chemikern wie ein apokalyptisches Buch, dessen Inhalt viel Aufschluß über das Wesen der chemischen Vorgänge biete aber schwer zu deuten sei, und jetzt noch sind von Berthollet aufgestellte Sätze und die Prüfung derselben der Gegenstand wichtiger chemischer Untersuchungen. Diejenigen Sätze allerdings nicht mehr, die er bezüglich der wechselnden Verhältnisse ausgesprochen hatte, nach welchen sich ungleichartige Elemente verbinden sollten. Hier ist die Entscheidung längst zu Gunsten der entgegenstehenden Ansichten Proust's

ausgefallen. Und für Diesen ist zu bewundern, wie er aus einer verhältnißmäßig kleinen Zahl von Thatsachen, und keineswegs immer genau festgestellter, der Wahrheit entsprechende Behauptungen von allgemeinster Tragweite abzuleiten wußte. Denn Proust's Schlußfolgerungen sind viel richtiger, als die Bestimmungen der Zusammensetzung, von welchen er ausgeht; wenn er z. B. wiederholt gegen Berthollet geltend machte, 100 Th. Eisen können nicht mit mehr als 90 Th. Schwefel eine wahre chemische Verbindung eingehen, und Dies sei die Zusammensetzung des Eisenkieses, so würde Berthollet gerade in der Kenntniß der richtigen Zusammensetzung der letzteren Verbindung einen Beweis gegen die Meinung Proust's gehabt haben, daß und welche Proportionen für die Verbindungen des Eisens von der Natur festgestellt seien. Aber solche Betrachtungen, ließe sich gleich die Zahl der Beispiele für sie leicht vergrößern, mindern nicht Proust's Verdienst, eine der wichtigsten Wahrheiten bezüglich der Zusammensetzung der Verbindungen erkannt und gegen Berthollet's Bestreitung siegreich vertheidigt zn haben; so wenig, wie es ihm zum Vorwurf zu machen ist, daß er namentlich in den ersten Zeiten seiner Beschäftigung mit diesem Gegenstande die Zahl der chemischen Verbindungen, welche zwei Elemente eingehen können, zu klein angenommen: die Behauptung der Wahrheit, von welcher er überzeugt war, gleichsam auf die Spitze getrieben hat.

Nach dem Jahre 1806 finden sich bei Proust und bei Berthollet wohl noch Bezugnahmen auf den Streit, welcher sie in den vorausgegangenen Jahren beschäftigt hatte, doch keine von solchem Einfluß auf die Gestaltung unserer Wissenschaft, daß ich sie hier zu besprechen hätte. Auf zwei an sich keineswegs identische Gegenstände hatte sich, in gemeinsamer Behandlung derselben, dieser Streit erstreckt: wie in Flüssigkeiten enthaltene Körper chemisch auf einander einwirken (auch hierüber war Proust anderer Ansicht als Berthollet; vgl. z. B. S. 236), und welche Zusammensetzungsverhältnisse ausge-

schiedenen oder überhaupt für sich existirenden homogenen Verbindungen zukommen. Erst später wurden diese beiden Gegenstände schärfer von einander getrennt betrachtet; zu der Zeit, bis zu welcher wir jetzt gekommen sind, erschien die Entscheidung der Frage, ob eigentliche chemische Verbindungen nicht etwa nur in gewissen Fällen sondern allgemein nach constanten bez.-w. sprungweise sich ändernden Verhältnissen zusammengesetzt seien, wohl — mindestens für Proust — als die wichtigere. Die endgültige Entscheidung wurde nicht durch Fortsetzung theoretischer Erörterungen noch durch die experimentale Untersuchung von noch mehr einzelnen Verbindungen oder einzelnen Körpern, welche man für solche hielt, herbeigeführt; sie kam von anderer Seite her. — Von einem unveränderlichen Gesetze hatte Proust mehrmals gesprochen, welches die den wahren Verbindungen zukommenden Zusammensetzungsverhältnisse beherrsche. Er selbst hatte nur Wirkungen dieses Gesetzes festgestellt; die Erkenntniß des letzteren, so daß die von Proust behaupteten fixen Proportionen als nothwendige Consequenzen einer allgemein gültigen und bestimmt formulirten Gesetzmäßigkeit erschienen, erschloß sich den Chemikern im Allgemeinen erst in der Aufstellung der atomistischen Theorie durch Dalton. Für einfachere Verbindungen war die Existenz bestimmter Verhältnisse für die Zusammensetzung derselben bereits eingesehen, aber für jede Verbindung war die Ermittelung und Betrachtung dieses Verhältnisses etwas Vereinzeltes, ganz auf die betreffende Verbindung Beschränktes; durch die Regelmäßigkeiten, welche Dalton kennen lehrte, kamen die Verhältnisse, nach welchen die Elemente zu verschiedenen Verbindungen vereinigt sind, in einen Zusammenhang unter einander. Der Erfassung dieses Zusammenhanges und der Formulirung desselben in der atomistischen Theorie waren indessen wichtige, wenn auch fast unbeachtet gebliebene Forschungen über die Verhältnisse vorausgegangen, nach welchen sich Körper, die das Lavoisier'sche System selbst schon als

zusammengesetzte betrachtete, zu neuen Substanzen vereinigen: die Säuren und die Basen zu neutralen Salzen, und über die Regelmäßigkeiten, welche diese Verhältnisse als unter einander verknüpft erscheinen lassen. Ueber diese Forschungen habe ich zunächst, und im Anschlusse daran über die Aufstellung der atomistischen Theorie zu berichten.

Erkenntniß der Regelmäßigkeiten in den chemischen Proportionen und Aufstellung der atomistischen Theorie.

Die Erkenntniß, daß von verschiedenen aber unter sich ähnlichen Substanzen ungleiche Mengen mit der nämlichen Quantität eines andersartigen Körpers in Verbindung gehen, läßt sich mit Sicherheit bis in das siebenzehnte Jahrhundert zurückverfolgen. In der zweiten Hälfte desselben besprach z. B. Lemery, daß zur Auflösung eines gewissen Gewichtes Quecksilber viel weniger Salpetersäure nöthig sei, als zur Auflösung eines ebenso großen Gewichtes Wismuth, und suchte er Dies aus dem geringeren Zusammenhange der Quecksilbertheilchen zu erklären; an dem Ende desselben Jahrhunderts gab Kunckel an, daß die nämliche Menge Salpetersäure nahezu gleiche Gewichte Quecksilber und Silber, aber beträchtlich viel weniger Eisen löse; und in dem ersten Viertel des achtzehnten Jahrhunderts stellte Stahl unter die Gegenstände, welche von der Chemie noch zu bearbeiten seien, auch die Untersuchung der ungleichen Gewichtsmengen verschiedener Metalle, welche durch dieselbe Quantität einer Säure gelöst werden. Das waren rohe Wahrnehmungen, ohne Berücksichtigung, welche Veränderung die Säure selbst bei dem Lösen der Metalle erleide. Und andererseits führten die von Homberg am Ende des siebenzehnten Jahrhunderts angestellten Versuche nicht weiter, durch welche dieser Chemiker die Mengen reiner (wasserfreier) Säure bestimmen wollte, die in den zur Neutralisation derselben Menge Weinsteinsalz (kohlensauren Kali's) nöthigen Quantitäten verschiedener wässeriger Säuren enthalten seien: als die gesuchte Menge reiner Säure ergebend wurde die

Gewichtszunahme betrachtet, welche die zur Trockne eingedampfte Salzmasse im Vergleiche zu dem angewendeten Weinsteinsalze zeigte, und diese Gewichtszunahme glaubte Homberg bei Anwendung von Vitriolsäure, Salpetersäure und Salzsäure gleich groß und bei Anwendung von Essigsäure um nur ein Geringes größer zu finden.

Die erste Hälfte des achtzehnten Jahrhunderts verstrich, ohne daß über die Verbindungsverhältnisse zwischen Säuren und solchen Körpern, die sich mit ihnen vereinigen können, Anderes von Erheblichkeit für den jetzt von uns zu betrachtenden Gegenstand gefunden worden wäre. Von der Mitte dieses Jahrhunderts an machen sich aber Bestrebungen geltend, die Zusammensetzung verschiedener neutraler Salze genauer zu bestimmen; die Begriffe: wasserfreie Säure und reine Base wurden jetzt den Chemikern geläufig, und die Mengen solcher Substanzen suchte man festzustellen, welche die neutralen Salze zusammensetzen. Von 1775 an war namentlich Bergman, von 1780 an auch Kirwan in dieser Richtung thätig, und die von diesen Forschern gefundenen, übrigens unter sich meistens erheblich differirenden Resultate waren die von den Chemikern jener Zeit, und bis in den Anfang unseres Jahrhunderts, vorzugsweise berücksichtigten. Ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen denjenigen Gewichtsmengen der Säuren einerseits, der Basen andererseits, welche sich zu neutralen Salzen vereinigen, war weder dem Einen noch dem Anderen der beiden genannten Männer bekannt; welche Quantitäten verschiedener Körper der einen Art auf eine constante Menge eines Körpers der anderen Art kommen, wurde allerdings untersucht, aber die Zahlen, die hierbei sich ergaben, wurden nur in der Richtung betrachtet, in wie fern ihre Ordnung mit der der Verwandtschaftsgrößen übereinstimme; Bergman sprach sich dahin aus, daß eine Base eine um so größere Menge von einer Säure zur Neutralisirung erfordere, je größer die Verwandtschaft dieser Säure zu ihr sei, und daß das Entsprechende auch für die zur Neutralisation derselben Quantität einer Säure nöthigen Mengen verschiedener Basen gelte: so daß die Reihen-

folge der zur Neutralisirung einer gewissen Quantität einer Säure resp. einer Base erforderlichen Mengen verschiedener Basen resp. Säuren auch die Reihenfolge der Verwandtschaftsgrößen angebe. Auf Bergman's Autorität hin wurde diese Ansicht eine ziemlich verbreitete, wenn auch Kirwan sie nur als theilweise richtig anerkannte; wir begegnen ihr wieder bei wichtigen Arbeiten, über welche ich bald zu berichten habe.

Zu der Bekanntschaft mit einer Gesetzmäßigkeit in den Verbindungsgewichten von Säuren und Basen erhob sich wohl zuerst Cavendish. Wie übereinstimmend, nach Begriff und Ausdrucksweise, mit später Anerkanntem ist, wenn er bereits 1767 *) eine gewisse Menge fixes Alkali als „äquivalent“ bezeichnete mit einer bestimmten Menge Kalk, Dies dahin erläuternd, daß diese Mengen beider Substanzen dieselbe Quantität Säure neutralisiren. Wie entsprechend einer Erkenntniß, die erst viele Jahre nachher zum Gemeingut der Chemiker wurde, ist, was er 1788 **) bezüglich der Angabe der Stärke von wässeriger Schwefelsäure sagte. Als Maß dieser Stärke gab er an, wieviel Marmor 1000 Theile der Schwefelsäure lösen (neutralisiren) könnten, und er bemerkte dazu: Direct lasse sich Dies nicht wohl ermitteln, da das resultirende Salz schwerlöslich sei und die Einwirkung der Säure auf den Marmor hindere; er habe die Bestimmung ausgeführt durch Ermittelung, wieviel vitriolsaures Blei sich bei Fällung der zu untersuchenden Vitriolsäure mit Bleizucker bilde, und durch Berechnung unter Voraussetzung, daß so viel Vitriolöl, als 100 Th. vitriolsaures Blei zu bilden vermöge, 33 Th. Marmor lösen könnte, da er durch Versuche gefunden habe, daß diese Menge Vitriolöl so viel fixes Alkali neutralisire, wie die zum Auflösen von 33 Th. Marmor nöthige Menge Salpetersäure. Deutlich ergiebt sich, daß nach Cavendish' Ansicht die verschiedenen Mengen zweier Säuren, welche

*) In einer Abhandlung über ein Londoner Brunnenwasser; Philosophical Transactions f. 1767, p. 102.

**) In einer Abhandlung über das Gefrieren wässeriger Salpeter- und Schwefelsäure; Philosophical Transactions f. 1788, p. 178.

die nämliche Menge Einer Base neutralisiren, Dies auch gegenüber einer und derselben Menge einer anderen Base thun; aber ohne allen Einfluß auf die Gestaltung des chemischen Wissens blieb, was Cavendish in so knapper Form und ganz gelegentlich ausgesprochen hat, und unbeachtet selbst dann, als die Aufmerksamkeit der Chemiker auf andere, diesen Gegenstand betreffende Arbeiten gelenkt war.

Dies war erst spät der Fall: beträchtlich viel später, als die Arbeiten ausgeführt und veröffentlicht waren, welche wir jetzt als die Grundsteine des bei uns als Stöchiometrie bezeichneten Theiles des chemischen Wissens abgebend betrachten. Und bezüglich dieser Arbeiten selbst: welche unter den von verschiedenen Chemikern ausgeführten eigentlich das Fundament dieses Wissens gelegt haben, sind dann irrige Angaben fast allgemein als richtig angenommen gewesen.

Die Erkenntniß einer Gesetzmäßigkeit, welche die zur Bildung neutraler Salze nöthigen Gewichtsmengen verschiedener Säuren und verschiedener Basen verknüpft, gab dieses Fundament ab, und diese Erkenntniß wurde gewonnen durch genauere Beachtung einer bei der wechselseitigen Zersetzung neutraler Salze sich zeigenden Erscheinung. Solche Zersetzungen waren den Chemikern im vorigen Jahrhundert wohlbekannt. Die Gewichtsverhältnisse bei denselben beachtete in einer hier zu berücksichtigenden Weise, glaube ich, zuerst Lavoisier. In einer Abhandlung, welche einer frühen Zeit seiner Thätigkeit angehört*), sprach er von solchen Zersetzungen und fragte er, ob denn bei der Fällung des salpetersauren Quecksilbers mit schwefelsaurem Alkali oder bei der des salpetersauren Silbers mit salzsaurem Natron das Metall bei dem Wechsel der Säure eben so viel, wie vorher von der einen Säure mit ihm vereinigt war, von der anderen aufnehme, ob überhaupt die beiden Säuren bei dem

*) Ueber die Natur einiger natürlich vorkommenden Wasser; Oeuvres T. III, p. 161.

Austausche der Basen geradeauf in die neuen Verbindungen eingehen oder was aus einem etwaigen Ueberschusse der einen werde? Das waren Fragen, welche Lavoisier als noch nicht zu beantwortende stellte und zu deren Beantwortung er durch das Ausfindigmachen neuer analytischer Methoden beitragen wollte; aber er selbst kam nicht zu einer Lösung des Problems.

Diese ergab sich erst auf Grund der Beachtung, daß bei wechselseitiger Zersetzung zweier neutraler Salze die Neutralität ungestört bleibt. Die Thatsache selbst soll schon vorher bekannt gewesen sein, was allerdings wahrscheinlich ist, ohne daß indessen für die später hierüber gemachten Angaben Zeugnisse aus früheren Schriften beigebracht wären. Das Verdienst, diese Thatsache zur Grundlage des Nachweises einer wichtigen Regelmäßigkeit in den Zusammensetzungsverhältnissen neutraler Salze gemacht zu haben, wurde längere Zeit einem deutschen Chemiker, Wenzel, zugeschrieben, unter Anerkennung, daß nachher ein anderer deutscher Chemiker, Richter, auf dem von Jenem gelegten Grund erfolgreich weiter gearbeitet habe. Aber dem Letzteren kommt das Verdienst dieser Entdeckung ungetheilt zu.

C. F. Wenzel (1740—1793) war ein Chemiker der alten Schule, aber mit einem Sinne und einer Begabung für quantitative Bestimmungen ausgestattet, wie nur Wenige seiner Zeitgenossen. Seine „Lehre von der Verwandtschaft der Körper", welche er 1777 veröffentlichte, betrachtete die Verwandtschaft wesentlich in Beziehung auf die Gewichtsverhältnisse, nach welchen sich die Körper zu Verbindungen vereinigen; und daß diese Vereinigung nach bestimmten Proportionen stattfinde, lehrte Wenzel ausdrücklich. Die quantitative Zusammensetzung einer großen Zahl neutraler Salze, auch einzelner Schwefelmetalle bestimmte er, theilweise unter Anwendung sehr scharfsinnig erdachter Methoden, genauer, als Dies den berühmtesten Chemikern seiner und der zunächstfolgenden Zeit gelang. In dem genannten Werke sollte nun auch die Fortdauer der Neutralität bei der wechselseitigen Zersetzung neutraler Salze beachtet und daraus erklärt sein, daß das Verhältniß der Mengen zweier Säuren, welche

eine und dieselbe Quantität einer Base neutralisiren, ungeändert auch gelte für die Neutralisation einer und derselben Quantität einer anderen Base, und daß ebenso die Mengen zweier Basen, welche die nämliche Quantität erst einer und dann einer anderen Säure neutralisiren, unter sich in einem constanten (von der Natur der zu neutralisirenden Säure nicht abhängigen) Verhältnisse stehen*), und die Zahlen sind angegeben worden, welche Wenzel für die zur Neutralisation nöthigen Mengen gewisser Säuren und Basen bestimmt und mit welchen er die soeben angegebene Regelmäßigkeit bewiesen habe. Aber wenn auch diese Zahlen den von Wenzel für die Zusammensetzung der Salze gefundenen Resultaten entsprechen: der Fortdauer der Neutralität bei der wechselseitigen Zersetzung zweier neutraler Salze hat Wenzel gar nicht erwähnt und eine daraus abzuleitende Regelmäßigkeit hat er nicht erkannt. Im Gegentheil: wo er von Anwendungen seiner Verwandtschaftslehre handelt und auf Grund der Kenntniß der quantitativen Zusammensetzung zweier neutraler Salze die dafür, daß vollständige wechselseitige Zersetzung stattfinde, nöthigen Mengen derselben berechnet, macht er wiederholt darauf aufmerksam, daß von einem der Bestandtheile der sich zersetzenden Salze bei der Bildung der neuen ein gewisser Ueberschuß desselben frei bleibe.

Also nicht dazu, ein Grundgesetz der Vereinigungsverhältnisse zwischen Säuren und Basen kennen zu lehren, hätte

---

*) Wenzel wurde als der Entdecker dieser Regelmäßigkeit wesentlich auf den Bericht hin betrachtet, welchen Berzelius über die Entwickelung der Lehre von den chemischen Proportionen gegeben hat; die Seltenheit des (auch mir früher nicht zugängliche) Buches Wenzel's, in welchem die Entdeckung enthalten sein sollte, ließ den Irrthum erst spät erkennen. Berichtigt wurde dieser Irrthum zuerst durch Heß (Journ. f. pract. Chem., Bd. XXIV, S. 420 ff.), und wiederholt ist noch nachher — namentlich durch Schweigger (Ueber stöchiometrische Reihen im Sinne Richter's; Halle 1853) und durch R. A. Smith (Memoir of J. Dalton and History of the atomic theory up to his time; London 1856) — dargelegt worden, daß das früher an Wenzel zugeschriebene Verdienst jener Entdeckung Demselben nicht zukommt, sondern für Richter zu wahren ist.

Wenzel's Schrift dienen können; wohl aber dazu, die Ueberzeugung von der Constanz der Zusammensetzung bei wahren chemischen Verbindungen zu befestigen und gewisse Anwendungen der Kenntniß, wie solche Verbindungen und namentlich Salze zusammengesetzt seien, geläufiger zu machen. Doch auch in dieser Richtung übte sie kaum einen Einfluß aus. Sehr wenig Anerkennung fand die 1777 veröffentlichte Schrift, welche 1782 noch einmal, bis auf die Jahreszahl auf dem Titel unverändert, dem chemischen Publikum dargeboten wurde; aber auch da und selbst in einer nach dem Tode des Verfassers (1800) veranstalteten Ausgabe kam sie bei den Chemikern nicht zu der Beachtung, welche sie verdiente, während sie später überschätzt wurde, weil sie etwas enthalten sollte, was sich in ihr nicht findet. Die letzten Anhänger der Phlogistontheorie schenkten den von Wenzel angegebenen Zusammensetzungsverhältnissen weniger Vertrauen, als den von so berühmten Chemikern wie Bergman und Kirwan gefundenen; für die Anhänger des neu aufkommenden Lavoisier'schen Systemes bot die Schrift Wenzel's manches Abstoßende: das Festhalten an der Phlogistonhypothese (Wenzel glaubte auch noch das Verhältniß angeben zu können, nach welchem Vitriolsäure und Phlogiston zu Schwefel vereinigt seien) das Beharren bei älteren chemischen Irrlehren (in den Metallsalzen nahm z. B. Wenzel noch Metall als den einen neben Säure als dem anderen Bestandtheil an) und selbst in dem Glauben an die Wahrhaftigkeit der Alchemie (von künstlicher Erzeugung von Silber ist auch in seiner Lehre von der Verwandtschaft die Rede).

Aber ohne Anerkennung blieb auch J. B. Richter (1762—1807), welcher Das, was Wenzel gefunden haben sollte, wirklich gefunden hat, und über dessen Arbeiten etwas eingehender zu berichten volle Veranlassung vorliegt. Wenige Beispiele bietet die Geschichte unserer Wissenschaft, wo in gleichem Grade wichtige und wohlbewiesene Wahrheiten längere Zeit übersehen wurden, und wo, als das Verdienst der Entdeckung derselben

endlich zur Würdigung kam, es dem Entdecker noch geschmälert und zu erheblichem Theile mit Unrecht einem Anderen zugesprochen wurde.

Von seinem ersten Auftreten in der chemischen Literatur an — schon seine Inaugural-Dissertation, 1789, handelte von der Anwendung der Mathematik in der Chemie*) — hat Richter sich bemüht, einzelne Gegenstände der Chemie einer mathematischen Behandlung zu unterwerfen. Sein Bestreben, allgemeinere Regelmäßigkeiten bezüglich der Gewichtsmengen nachzuweisen, nach welchen sich Körper zu chemischen Verbindungen vereinigen, gewann 1791 einen festen Ausgangspunkt; und von diesem aus arbeitete er rastlos weiter, nicht entmuthigt durch die Theilnahmlosigkeit, welche seine Leistungen fast bei Allen, durch die Mißdeutungen, welche sie bei Einzelnen seiner Fachgenossen während längerer Zeit fanden, festhaltend an seiner Ueberzeugung von der Wahrheit und Wichtigkeit der von ihm erlangten Resultate, sowohl derer, welche später als Naturgesetze von größter Bedeutung lehrend anerkannt worden sind, als solcher, welche mehr charakteristisch für seine Auffassung der Verbindungsgewichte als Wesentliches bezüglich der letzteren ergebend waren.

Die Hoffnung, daß derjenige Theil der Chemie, welcher von den Verwandtschaften und quantitativen Verhältnissen der Elemente handele, mit der Zeit ein Theil der angewandten Mathematik werden könne, sprach Richter auch in dem, 1791 veröffentlichten ersten Stück seiner Mittheilungen „Ueber die neueren Gegenstände der Chymie“**) aus. Diese Schrift enthält sehr

*) Diese Dissertation: De usu matheseos in chemia enthält übrigens noch Nichts, was zu Richter's späteren Entdeckungen in näherer Beziehung stände; sie handelt hauptsächlich über die Ermittelung des specifischen Gewichtes, welches einem in einer Lösung oder in der Verbindung mit einer anderen Substanz befindlichen Körper zukomme.

**) Die von Richter unter diesem Titel in elf Stücken 1791 bis 1802 gemachten Mittheilungen brachten außer Solchem, was die Erkenntniß der uns jetzt beschäftigenden Regelmäßigkeiten betrifft, noch mannichfaltige andere chemische Untersuchungen; den Stücken, welche wesentlich auf die Gewichtsverhältnisse chemischer Verbindungen Bezügliches enthalten, hat

Verschiedenartiges, und anscheinend ziemlich beiläufig auch eine Angabe über Etwas, was zum Grundstein der Erkenntniß der Gesetzmäßigkeiten geworden ist, welche die Zusammensetzungsverhältnisse neutraler Salze beherrschen. In einem Aufsatze darüber, „Wie man Weinsteinsäure und concentrirte Essigsäure mit Vortheil beinahe zugleich bereiten könne", ist von der Gewinnung von weinsaurem Kalk und essigsaurem Kali durch wechselseitige Zersetzung von essigsaurem Kalk und (neutralem) weinsaurem Kali die Rede. Richter bemerkt hierzu: „Wenn man bey dem angezeigten Verfahren alles gehörig beobachtet, so ist sowohl der entstandene Kalchweinstein [weinsaure Kalk] als auch die erhaltene Terra foliata tartari [das essigsaure Kali] eine vollkommen neutrale Verbindung. Dieses gilt der Erfahrung gemäß von allen Zersetzungen durch die Doppelverwandtschaft, insoferne die zur Zersetzung angewandten Verbindungen ebenfalls neutral sind." „Hieraus folgt", fährt Richter nun weiter fort, „daß es ein bestimmtes Verhältniß zwischen den Massen jeder neutralen Verbindung geben müsse, und daß die Glieder der Verhältnisse von solcher Beschaffenheit sind, daß sie aus der Masse der neutralen Verbindungen selbst bestimmt werden können; ja daß auch, wenn der eine Bestandtheil einer neutralen Verbindung als Glied des Verhältnisses zum andern Bestandtheil einer andern Verbindung dieser Art gehört, der erste Bestandtheil der letztern Verbindung als ein Glied des Verhältnisses betrachtet werden müsse, so zum andern Bestandtheil der erstern neutralen Verbindung gehört. Wenn z. B. die Bestandtheile zweyer neutralen Verbindungen A — a, a und B — b, b wären, so sind die Massen-Verhältnisse der durch die Doppelverwandtschaft entstandenen neuen neutralen Verbindungen unveränderlich A — a : b und B — b : a." Offenbar aber müsse man dafür, daß solche Verhältnisse sich unveränderlich

---

Richter von 1795 an den dem Buche der Weisheit entnommenen Spruch: *Πάντα (ΘΕΟΣ) μέτρῳ καὶ ἀριθμῷ καὶ σταθμῷ διέταξε* (Gott hat Alles nach Maß und Zahl und Gewicht geordnet) vorgesetzt.

zeigen, die Gewichte der Bestandtheile für den ganz reinen, namentlich wasserfreien Zustand derselben gelten lassen. — Uns hier noch in Betracht kommend ist noch Richter's da bereits ausgesprochene Ansicht: nach einigen von ihm angestellten Versuchen sei es wahrscheinlich, „daß die Neutralitäten reiner chymischer Elemente gegen ein einzelnes derselben in bestimmter Progression fortgehen"; an dieser Ansicht und dem Versuche der Begründung derselben hat er nachher nur allzusehr festgehalten.

Die beiden folgenden Stücke der Mittheilungen „Ueber die neueren Gegenstände der Chymie" — das zweite wurde 1792, das dritte 1793 veröffentlicht — enthalten Nichts auf die Gesetzmäßigkeiten in der Zusammensetzung chemischer Verbindungen Bezügliches. Was Richter bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen über diesen Gegenstand fand, legte er zunächst in einem Werke dar, welches er „Anfangsgründe der Stöchyometrie oder Meßkunst chymischer Elemente" betitelte und von dessen I. Theile der 1. Abschnitt, die reine Stöchiometrie enthaltend, 1792 erschien. — In dem Vorberichte zu dieser Schrift bespricht Richter zunächst, daß alle die Wissenschaften, welche es mit Größen zu thun haben, auch der Mathematik zugehören. Ihm selbst habe sich öfters die Frage aufgeworfen, ob und in wie ferne wohl die Chemie ein Theil der angewandten Mathematik sei, und besonders rege geworden sei diese Frage „bey der so gewöhnlichen Erfahrung, daß zwey neutrale Salze, wenn sie einander zerlegen, wiederum neutrale Verbindungen machen; die unmittelbare Folgerung, so ich hieraus zog, konnte keine andere seyn, als daß es bestimmte Größenverhältnisse zwischen den Bestandtheilen der neutralen Salze geben müsse." Die so eben erwähnte Thatsache erkennt Richter hier ausdrücklich als den Ausgangspunkt für seine Bestrebungen abgebend an, die Regelmäßigkeiten in den Zusammensetzungsverhältnissen chemischer Verbindungen zu erforschen. Und so wichtig ist nach seiner Ueberzeugung die Erkenntniß dieser Regelmäßigkeiten für die Chemie, daß die Bezeichnung dieses Theiles des Wissens mit einem besonderen Namen ihm als angemessen erscheint. „Da

der mathematische Theil der Chymie", sagt er, „mehrentheils Körper zum Gegenstande hat, welche unzersetzbare Materien oder Elemente sind, und die Größenverhältnisse zwischen ihnen bestimmen lehrt, so habe ich keinen kürzern und schicklichern Namen für diese wissenschaftliche Disciplin ausfindig machen können, als das Wort Stöchyometrie, von στοιχεῖον, welches in der griechischen Sprache ein Etwas bedeutet, was sich nicht weiter zergliedern lässet, und μετρεῖν, welches Größenverhältnisse finden heißt." — Von dem durch Richter in der Schrift selbst Dargelegten hebe ich hier zunächst nur das Folgende hervor. Er unterscheidet solche zusammengesetzte Körper, deren einzelne bemerkbare Theile nicht alle gleichartig seien, als Mischungen; solche, deren bemerkbare Theile sämmtlich gleichartig seien, als Auflösungen. Wenn eine Auflösung aus zwei Elementen so beschaffen sei, daß keinem derselben, so lange es in der Auflösung bleibe, die eigenthümlichen Merkmale zukommen, welche es vor der Auflösung hatte (wie z. B. die Reaction einer Säure oder eines Alkali's), so werde eine solche Auflösung eine gesättigte oder neutrale, oder auch eine neutrale Verbindung genannt. Als eine Erfahrung wird ausgesprochen: „Wenn zwei neutrale Auflösungen mit einander gemischt werden und es erfolget eine Zersetzung, so sind die neu entstandenen Producte fast ohne Ausnahme ebenfalls neutrale; sind aber die Auflösungen beide oder eine derselben vor der Mischung nicht neutral gewesen, so sind es auch die nach der Mischung entstandenen Producte eben so wenig"; und in einem Zusatze bemerkt Richter noch: „Wenn also die Gewichte oder Massen zweier neutraler Verbindungen, die einander neutral zerlegen, A und B sind, und die Masse des einen Elementes in A ist a, die des einen in B ist b, so sind die Massen der Elemente in A $A - a$ und a, und die in B sind $B - b$ und b. Die Massenverhältnisse der Elemente in den neutralen Verbindungen vor der Zersetzung sind $A - a : a$ und $B - b : b$; nach der Zersetzung aber sind die Massen der neu entstandenen Producte $a + B - b$ und $b + A - a$, und das Massenverhältniß ihrer

Elemente a : B — b und b : A — a. Wenn also das Massenverhältniß in den Verbindungen bekannt ist, so ist solches auch in den neuentstandenen Producten bekannt." — Einer hier gegebenen Erklärung eines Kunstausdrucks, dessen Richter sich später sehr häufig bedient hat, ist endlich noch zu gedenken: die Reihenfolge der Mengen analoger Elemente, welche mit einer constanten Quantität eines andersartigen Elementes neutrale Verbindungen bilden, wird als die Massenreihe der ersteren Elemente in Beziehung auf das letztere bezeichnet.

Dieser Schrift ließ Richter 1793 den II. und den III. Theil seiner Stöchiometrie, als den angewandten Theil der letzteren enthaltend, folgen. Es sei jetzt Pflicht für ihn, sagte er, nach der in dem I. Theile gegebenen Darlegung der allgemeineren Sätze über die Verbindung der Elemente und die dabei sich zeigenden quantitativen Verhältnisse die Anwendung dieser Sätze auf einzelne chemische Gegenstände zu zeigen, damit die reine Stöchiometrie nicht etwa in den Augen der unmathematischen Chemiker verdächtig und als ein Hirngespinst erscheinen möge. — Es werden die Einzelnheiten der Versuche mitgetheilt, aus welchen Richter die Zusammensetzung von Salzen, zunächst salzsaurer und schwefelsaurer Erdsalze, folgert. 1000 Theile wasserfreie Salzsäure vereinigen sich, wie er aus diesen Bestimmungen ableitet, zu neutralen Salzen mit 734 Thonerde, 858 Magnesia, 1107 Kalk, 3099 Baryt. Für diese Massenreihe alkalischer Erden gegenüber der Salzsäure sucht er eine Gesetzmäßigkeit (deren Auffindung er allerdings selbst als eine der schwersten Aufgaben der Stöchiometrie anerkennt), und er glaubt sie als darin bestehend nachweisen zu können, daß die Zahlen jener Reihe Glieder einer arithmetischen, nach den ungeraden Zahlen vorschreitenden Reihe seien: a, a + b, a + 3b, a + 19b, wo a = 734 und b = 124,5. Aehnliches glaubt er auch für die Massenreihe derselben Basen gegenüber der Vitriolsäure zu finden, wenn ihm auch da einzelne Schwierigkeiten vorkommen, bei deren Besprechung wir hier nicht verweilen dürfen; er glaubt eine Gesetzmäßigkeit in den Zahlen dieser Massenreihen nach-

gewiesen zu haben: daß diese Zahlen Glieder bestimmter Reihen seien, und für die fehlenden Glieder derselben hofft er, daß spätere Entdeckungen neuer Erden dieselben wenigstens theilweise geben werden. Aber mit Bestimmtheit wird ausgesprochen, daß die verschiedenen Mengen Basen, welche mit einer constanten Menge (1000 Th.) wasserfreier Salzsäure neutrale Salze bilden, Dies auch mit einer und derselben Menge (1394) wasserfreier Vitriolsäure thun, und aus der bekannten Zusammensetzung eines neutralen salzsauren Salzes sich auch die des entsprechenden neutralen schwefelsauren Salzes berechnen lasse; und die Constanz des Verhältnisses zwischen denjenigen Mengen der beiden genannten Säuren, welche dieselbe Menge einer Base neutralisiren, wendet Richter nachher auch dazu an, seine Bestimmungen der Zusammensetzung der salzsauren und der schwefelsauren Alkalien zu controliren. — Auch die Massenreihen der Alkalien (des flüchtigen Alkali's als Dessen, was sich mit einer Säure zu s. g. Ammoniaksalze verbindet, des mineralischen und des vegetabilischen Alkali's) gegenüber Salzsäure und Schwefelsäure glaubt Richter als regelmäßig vorschreitende Reihen nachweisen zu können, und merkwürdiger Weise bleibt die Regelmäßigkeit im Wesentlichen fortbestehend, als er bemerkt, daß er zuerst durch ein Versehen die Zusammensetzung des salzsauren und des schwefelsauren Natrons ganz irrig berechnet hatte. „Die Massen der drey alkalischen Salze, welche mit einer gleich großen Masse Vitriol- oder Salzsäure in Neutralität treten, sind die drey ersten Glieder zweyer Reihen, davon die, welche der Salzsäure zugehört, in denen unmittelbar auf einander folgenden ungraden Zahlen fortgehet, die andre aber noch überdies ein Product aus einer Größe in die ordentlich auf einander folgenden Zahlen bey sich führet" — so formulirte Richter, was er als Gesetzmäßigkeit für die Zusammensetzung der neutralen Alkalisalze gefunden zu haben glaubte, in einer Weise also, welche daran zweifeln lassen könnte, ob er die Constanz des Verhältnisses zwischen den zwei Mengen des flüchtigen, dann denen des mineralischen und denen des vegetabilischen Alkali's eingesehen

habe, deren eine eine bestimmte Menge Salzsäure, die andere dieselbe Menge Schwefelsäure neutralisirt; aber die Zahlen, welche er (für die Natronsalze als berichtigte) giebt, entsprechen doch dieser Constanz des Verhältnisses (1000 Th. Salzsäure gegenüber seien 889 Th. flüchtiges Alkali, 1699 Natron, 2239 Kali die neutralisirenden Mengen, in einer gleichfalls nach den ungeraden Zahlen vorschreitenden arithmetischen Reihe a, a + 3b, a + 5b abgebend; für 1000 Th. Schwefelsäure seien die entsprechenden Mengen 638, 1218⁴/₉, 1605⁸/₉). — Richter wendet sich dann zu der Ermittelung der Massenreihen der alkalischen Erden und der eigentlichen Alkalien gegenüber der Salpetersäure, und für diese Reihen glaubt er wiederum solche Gesetzmäßigkeiten, wie die vorerwähnten, nachweisen zu können. — Er bespricht schließlich die für die Zusammensetzung der neutralen Salze der Alkalien und Erden von anderen Chemikern angegebenen Resultate, und daß diese, namentlich die von Kirwan gefundenen, mit der Fortdauer der Neutralität bei der gegenseitigen Zersetzung zweier neutraler Salze in Widerspruche stehen; bei der Darlegung, wie diese Resultate unter einander und mit den von ihm ermittelten differiren, stellt Richter die letzteren selbst zusammen, und die da von ihm gegebenen Zahlen mögen hierhergesetzt werden. Nach der von Richter damals (1793) erlangten Kenntniß werden neutralisirt 1000 Th.

	Schwefelsäure	Salzsäure	Salpetersäure	
durch	1606	2239	1143	Kali
	1218	1699	867	Natron
	638	889	453	flücht. Alk.
	2224	3099	1581	Baryt
	796	1107	565	Kalk
	616	858	438	Magnesia
	526	734	374	Thonerde.

Schon eine oberflächliche Betrachtung dieser Zahlen — für deren Feststellung Richter wohl auch in mehreren Fällen den Regelmäßigkeiten, an welche er glaubte, Rechnung trug und kleinere Correctionen der direct gefundenen Zahlen als zulässig ansah — zeigt uns, wie unrichtig sie, einzeln genommen, waren,

während doch ein richtiger Gedanke sie verknüpft und in der Proportionalität entsprechender Zahlen der verschiedenen Columnen sich kundgiebt.

In dem Vorstehenden habe ich die wichtigsten der von Richter in seiner Stöchiometrie mitgetheilten Resultate, soweit dieselben auf die quantitative Zusammensetzung neutraler Salze Bezug haben, kurz anzugeben versucht. Es enthält dieses Werk außerdem noch vieles Andere: einen Grundriß der Chemie und eine Einführung in die Algebra; neben der Besprechung der Gewichte, nach welchen sich Säuren und Basen zu neutralen Salzen vereinigen, auch ausführlichste Discussionen über die specifischen Gewichte, welche solchen Körpern in dem reinen Zustande zukommen, und über die Beziehungen zwischen dem specifischen Gewichte von Lösungen derselben zu dem Gehalt an Gelöstem; eingehendste Erörterungen, daß die s. g. Massenreihen zugleich quantitative Verwandtschaftsreihen seien: innerhalb gewisser Gruppen (der der Erden oder der der Alkalien; aber man dürfe nicht Glieder verschiedener Gruppen unter einander vergleichen) von verschiedenen Basen diejenige die größere Verwandtschaft zu einer Säure besitze, von welcher die größere Menge zu der Neutralisation dieser Säure erforderlich sei, Anwendungen dieses Princips zur Erklärung chemischer Vorgänge und Vermuthungen, was wohl in denjenigen Fällen noch mit ins Spiel komme, welche mit diesem Princip nicht im Einklange stehen. Was nur immer in der Chemie quantitativer Bestimmung sich fähig zeigt, zog Richter in den Kreis seiner stöchiometrischen Betrachtungen; und nachdem er 1793 (in dem dritten Stücke seiner Mittheilungen über die neueren Gegenstände der Chemie) einen „Entwurf eines Systemes der Phlogologie oder kurzgefaßte Theorie der Phlogurgie" gegeben hatte (unter Phlogologie verstand er die Kenntniß der qualitativen und quantitativen Verhältnisse, auf welchen die Erscheinungen des Brennens und Leuchtens beruhen), veröffentlichte er 1794 den 2. Abschnitt des I. Theiles seiner Stöchiometrie, die reine Thermimetrie und Phlogometrie enthaltend (d. h. die Untersuchung der quanti-

tativen Verhältnisse, nach welchen sich der Wärmestoff mit den Körpern vereinige und auf welchen das Verbrennen der Körper beruhe).

Was Richter in seiner Stöchiometrie den Chemikern bot, fand keine Würdigung. In dem, 1795 veröffentlichten vierten Stücke seiner Mittheilungen über die neueren Gegenstände der Chemie sagt Richter selbst, der Inhalt jenes Werkes scheine als eine unfruchtbare Speculation betrachtet zu werden. Noch einmal versucht er in dieser Schrift, das chemische Publicum mit der stöchiometrischen Behandlung chemischer Gegenstände bekannt zu machen, und unter diesem Gesichtspunkte legt er dar, was er bezüglich der Verbindungen der Flußsäure gearbeitet habe und was sich aus der Vergleichung dieser Resultate mit den schon früher gefundenen ergebe. Wichtig ist hier vor Allem die, deutlicher als vorher ausgesprochene Erkenntniß, daß die verschiedenen Mengen analoger Substanzen — nach Richter's Ausdrucksweise determinirter Elemente —, welche sich mit einer und derselben Quantität eines andersartigen Körpers — eines determinirenden Elementes — zu neutralen Verbindungen vereinigen, unter sich in dem nämlichen Verhältnisse stehen, welcher auch dieser andersartige Körper sei: „Wenn P die Masse eines determinirenden Elementes, wo die Massen seiner determinirten Elemente a, b, c, d, e u. s. w. sind, Q aber die Masse eines anderen determinirenden Elementes ist, wo die Massen seiner determinirten Elemente α, β, γ, δ, ε u. s. w. sind, doch so, daß jederzeit a und α, b und β, c und γ, d und δ, e und ε einerley Element bezeichnen, und sich die neutralen Massen P + a und Q + β, P + a und Q + γ, P + c und Q + α u. s. w. so durch die doppelte Verwandtschaft zerlegen, daß die daraus entstandenen Produkte wiederum neutral sind, so haben die Massen a, b, c, d, e u. s. w. eben das quantitative Verhältniß unter einander, als die Massen α, β, γ, δ, ε u. s. w.“ Der Beweis für diesen Satz wird darauf gestützt, daß die Fortdauer der Neutralität nach der wechselseitigen Zersetzung nur bei der angegebenen Constanz der Verhältnisse statthaben könne, und

weiter noch bemerkt, daß diese auch noch für mehr als zwei solche Reihen gelten müsse. „Dieser Lehrsatz", sagt Richter, „ist ein wahrer Probirstein der angestellten, sich auf Neutralitäts-Verhältnisse beziehenden Versuche; denn wenn die empirisch aufgefundenen Verhältnisse nicht von der Beschaffenheit sind, wie sie das Gesetz der wirklich vorhandenen mit unveränderter Neutralität begleiteten Zerlegung durch die doppelte Verwandtschaft erfordert, so sind sie ohne weitere Untersuchung als unrichtig zu verwerfen, und es ist alsdann in den angestellten Versuchen ein Irrthum vorgefallen"; letzteres sei für die von Kirwan angegebenen Zusammensetzungsverhältnisse erkennbar. Aber auch die Anwendbarkeit des angegebenen Satzes, um aus den experimental ermittelten Zusammensetzungsverhältnissen einzelner neutraler Salze die anderer vorausberechnen zu lassen, ist von Richter klar eingesehen; betrachtet er es gleich noch als nützlich, neben der Vorausberechnung der Verhältnisse auch die directe Bestimmung derselben vorzunehmen, so hält er doch die letztere keineswegs mehr für nothwendig. Was er vorher schon gefunden: „daß die Massen sowohl alkalischer Salze als auch alkalischer Erden, wenn sie mit gleich großer Masse irgend einer der drey übrigen flüchtigen mineralischen Säuren die Neutralität behaupten, immer einerley Verhältniß gegen einander behalten", weist er als auch gegenüber der vierten flüchtigen Mineralsäure, der Flußsäure zutreffend nach, sofern die jetzt von ihm für 1000 Th. Flußsäure gefundenen Neutralisationsmengen Kalk und Kali fast genau in demselben Verhältnisse stehen, wie die früher für 1000 Th. Salzsäure ermittelten Mengen dieser Basen; und das Verhältniß der Neutralisationsmengen Kali, Natron und flüchtiges Alkali, wie er diese für Salzsäure gefunden, als auch für Flußsäure gültig betrachtend berechnet er die auf 1000 Th. Flußsäure kommenden Neutralisationsmengen Natron und flüchtiges Alkali aus der direct ermittelten Neutralisationsmenge Kali. Daß diese Mengen der drei Alkalien eine ebensolche Reihe bilden, wie sie früher schon (S. 258 f.) von Richter angenommen worden war, ist selbstverständlich; und

auch für die der Flußsäure zukommenden Neutralisationsmengen der Erden findet er das Vorschreiten in der bereits (S. 257) angezeigten arithmetischen Reihe (in welche sich ihm allerdings die Thonerde nicht fügen will) wieder. — Welche Regelmäßigkeiten in den Reihen der Alkalien und der Erden bezüglich der zur Neutralisation einer constanten Quantität einer Säure nöthigen Mengen herrschen, betrachtet Richter als festgestellt, und er wendet sich nun dazu, auch für die zur Neutralisation einer constanten Menge einer Base nöthigen Mengen der vier flüchtigen mineralischen Säuren eine Regelmäßigkeit ausfindig zu machen. In eine arithmetische Reihe lassen sich diese Mengen nicht bringen; Richter versucht es mit einer geometrischen und kommt denn auch zu dem ihn befriedigenden Resultate, die Mengen Flußsäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, welche die nämliche Quantität einer Base neutralisiren, seien das erste, dritte, vierte und fünfte Glied der geometrischen Reihe c, $c\,d$, $c\,d^3$, $c\,d^5$, $c\,d^7$ . . . (für 1000 Th. Magnesia seien z. B. diese Mengen 696,4, 1160,0, 1630,0, 2290,4; $c = 696{,}4$ und $d = 1{,}1854$).

In dem, gleichfalls 1795 veröffentlichten fünften Stücke von Richter's Mittheilungen über die neueren Gegenstände der Chemie findet sich nichts auf Stöchiometrie Bezügliches, dessen hier zu erwähnen wäre; in dem sechsten, 1796 erschienenen aber, welches „die Neutralitäts-Ordnung verbrennlicher Säuren" zum hauptsächlichen Gegenstande hat, sucht er die Regelmäßigkeiten in den Neutralisationsmengen kohlenstoffhaltiger Säuren festzustellen. Es genügt, die Resultate, zu welchen er kommt, kurz anzugeben. Auch für solche Säuren findet er die zur Neutralisation nöthigen Mengen verschiedener Basen in denselben Verhältnissen unter einander stehend, wie sich diese ihm für die vorher besprochenen Mineralsäuren ergeben hatten; für die kohlenstoffhaltigen Säuren (Kohlensäure, das damals als Fettsäure Benannte, Oxalsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Citronsäure, Weinsäure) aber glaubt er nachweisen zu können, ihre Neutralisationsmengen gehören wiederum einer

geometrischen Reihe a, a b, a b^2, a b^3 . . . an, einzelne Glieder derselben abgebend, und für die dazwischen fehlenden Glieder dieser Reihe sei zu erwarten, daß sie durch noch zu untersuchende kohlenstoffhaltige Säuren besetzt werden.

Das auch noch 1796 erschienene siebente Stück jener Mittheilungen enthält nur wenig uns hier in Betracht Kommendes: den Beweis, daß von Bergman angegebene Zusammensetzungsverhältnisse neutraler Salze mit der Fortdauer der Neutralität bei wechselseitiger Zersetzung unvereinbar seien und nicht richtig sein können, und eine vorläufige Notiz über die Neutralisationsmenge des Strontians, wonach diese Erde die Stelle a + 11b in der S. 257 besprochenen (von Richter nachher in den Zahlenwerthen für uns unerheblich abgeänderten) Reihe einnähme. — Eine genauere Untersuchung der Verbindungsverhältnisse des Strontians, welche Richter in dem, 1797 veröffentlichten achten Stücke der genannten Mittheilungen vorlegt, läßt ihn zwar das letztere Resultat als unrichtig erkennen; aber ein Zweifel daran, daß die von ihm angegebene Reihe die für die Neutralisationsmengen der erdigen Basen gültige sei, kommt ihm nicht, sondern seine neuen Bestimmungen lassen ihn einen weiteren Beweis dafür darin sehen, daß der Strontian in dieser Reihe jetzt die Stelle a + 9b einnehme. Auch die Ueberzeugung, daß die Neutralisationsmengen der Alkalien Glieder einer solchen Reihe seien, wie er sie früher (vgl. S. 259) aufgestellt hatte, wankt bei ihm nicht, wenn er gleich jene Mengen, und welche Stelle der Reihe das Natron einnehme, durch neue Versuche erheblich anders findet als früher (für 1000 Th. Schwefelsäure giebt er jetzt als Neutralisationsmengen 672,1 flüchtiges Alkali, 858,6 Natron, 1604,6 Kali, als die Glieder a, a + b, a + 5b jener Reihe abgebend). In dem Aufsuchen von Reihen für die Verbindungsgewichte noch anderer Körper geht nun Richter um so zuversichtlicher vor. Für die Gewichtsmengen Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel, welche sich mit derselben Quantität Sauerstoff zu Wasser, Salpetersäure, Kohlensäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure ver-

einigen, glaubt er nachweisen zu können, daß sie Stellen in einer Reihe einnehmen, deren Glieder Quotienten seien, wie sie sich bei Division einer Constanten durch Zahlen ergeben, deren Differenzen in der Ordnung der s. g. Triangularzahlen wachsen; oder anders ausgedrückt: die Quantitäten Sauerstoff, welche sich mit einer und derselben Menge jener Elemente zu den genannten Verbindungen vereinigen, seien Glieder einer arithmetischen Reihe, deren Differenzen in der Ordnung der s. g. Triangularzahlen vorschreiten. Solcher Behauptungen ist hier zu erwähnen, aber specieller ist auf sie (die sich übrigens auch auf durchgängig unrichtige Annahmen der Zusammensetzungsverhältnisse stützten) nicht einzugehen. Richter untersucht nun auch die Mengen verschiedener metallischer Substanzen, welche mit derselben Quantität Schwefelsäure Salze bilden, und findet sie wieder in eine Reihe gehörig: eine, deren Differenzen nach der Ordnung der ganzen Zahlen wachsen. Jede Gattung chemischer Elemente, meint er jetzt, habe als für sie charakteristisch eine eigene Ordnung der Verbindungsgewichte, und wer Dies aufmerksam und unparteiisch betrachte, müsse wohl anerkennen, daß hier wichtige Wahrheiten noch tief verborgen liegen, zu deren Kenntniß zweckmäßig angestellte und durch Mathematik geleitete Versuche führen werden. Aber neben solchen nutzlosen Bemühungen, Regelmäßigkeiten in den Verbindungsgewichten verschiedener Körper zu finden, stehen wiederum auch Resultate von größter Einfachheit und Wichtigkeit. Richter erkennt, daß die zur Hervorbringung neutraler Salze auf dieselbe Quantität einer Säure (er zeigt es für die Schwefelsäure) nöthigen Mengen verschiedener Metalle bei der Salzbildung die nämliche Menge Sauerstoff aufnehmen: daß, wie man nachher sagte, in den mit derselben Quantität einer Säure zu neutralen Salzen verbundenen Mengen verschiedener Oxyde gleichviel Sauerstoff enthalten sei; er beweist Dies aus den Erscheinungen der Ausfällung eines Metalles durch ein anderes und namentlich auch aus der Fortdauer der Neutralität bei wechselseitiger Zersetzung von Metallsalzen. Und an diese Erkenntniß knüpft er bezüglich der un-

gleichen Mengen verschiedener Metalle, die mit derselben Quantität einer Säure sich zu Salzen vereinigen, die Folgerung, daß von einem Metall eine um so größere Menge in eine solche Verbindung eingehe, je weniger Sauerstoff das Metall zu seiner Verkalkung nöthig habe.

Die letztbesprochenen Untersuchungen führen Richter bei seinen Bestrebungen, Gesetzmäßigkeiten für die Verbindungsgewichte der Körper nachzuweisen, über das Gebiet hinaus, welches ihn zuerst und während längerer Zeit beschäftigt hatte. Von der Betrachtung der Zusammensetzungsverhältnisse neutraler Salze ausgehend war er jetzt zu der Betrachtung der Verhältnisse gekommen, nach welchen sich Sauerstoff mit anderen Körpern und namentlich mit Metallen vereinigt. Auch diese Verhältnisse sind nach seiner Auffassung ganz bestimmte; und wenn er sich dahin ausspricht, daß die Menge Sauerstoff, welche mit einem Metall in einem Salze desselben vereinigt sei, keineswegs allgemein die nämliche sein müsse, wie die bei der Verkalkung des Metalles für sich dem letzteren zutretende, so thut er Dies auf Grund der Beachtung von Thatsachen (der Existenz von Superoxyden und Suboxyden), welche diese seine Ansicht — wenn auch nicht für alle von ihm angeführten Fälle — als eine berechtigte erscheinen lassen. — Die weitere Erforschung der Verhältnisse, nach welchen sich die Metalle mit Säuren und mit Sauerstoff vereinigen, ist der hauptsächlichste Gegenstand des 1798 veröffentlichten neunten Stückes von Richter's Mittheilungen über die neueren Gegenstände der Chemie. Für die schon früher untersuchten Metalle, für andere noch sucht er die Stellen, welche sie in einer solchen Reihe besetzen, wie er sie bereits vorher (vgl. S. 265) angenommen hatte. Ich muß auch hier mich der Anführung von Einzelnheiten enthalten, aber hervorzuheben ist, daß Richter jetzt bereits die mehrfachen Verhältnisse mit Bestimmtheit unterscheidet, nach welchen einige Metalle, wie Eisen und Quecksilber, mit Sauerstoff in Salzen vereinigt sein können. Namentlich für das Quecksilber legt er dar, daß ihm zwei Oxydationsstufen zukommen, welche der Salzbildung fähig

sind, und deren jede eine ganz bestimmte Zusammensetzung habe und mit dieser bei Umsetzung des sie enthaltenden Salzes mit einem anderen neutralen nach doppelter Verwandtschaft in das neu entstehende Quecksilbersalz übergehe; er erörtert, daß die Salze jedes dieser Oxyde nur schwierig rein und mit den ihnen wirklich zukommenden Zusammensetzungsverhältnissen darzustellen seien, aber auch, daß man in Lösungen, welche Quecksilbersalze nach zwischenliegenden Verhältnissen zusammengesetzt enthalten, nur Mischungen jener reinen Salze habe. — Auch das 1800 erschienene zehnte Stück jener Mittheilungen behandelt hauptsächlich die Verbindungsverhältnisse von Metallen; ich bemerke bezüglich seines Inhaltes hier nur, daß Richter jetzt auch für die Verbindungsgewichte der metallischen Säuren (der Wolframsäure, Chromsäure, Arsensäure, Molybdänsäure und arsenigen Säure) gegenüber einer constanten Menge derselben Base zu finden glaubte, sie seien Glieder einer bestimmten — nicht wie bei anderen Säuren einer geometrischen, sondern einer arithmetischen — Reihe.

Sehr wenig Beachtung und noch weniger Anerkennung war bis dahin Richter's Arbeiten zu Theil geworden, der Wichtigkeit der von ihm erlangten Resultate ungeachtet*). Er hatte nachgewiesen, wie man die bei den Analysen einzelner neutraler Salze gefundenen Zusammensetzungsverhältnisse durch Vergleichung derselben controliren und wie man die Zusammensetzung neutraler Salze voraussagen könne, wenn die gewisser anderer vorher bestimmt ist; er hatte die Constanz des Verhältnisses zwischen den Neutralisationsmengen der verschiedenen Säuren oder Basen gegenüber derselben Quantität irgend einer Base oder Säure, er hatte die Constanz des Sauerstoffgehaltes in den

*) Als so wichtig sind Richter's stöchiometrische Arbeiten später betrachtet worden, daß man geradezu — so Schweigger in Dessen Journal für Chemie und Physik, Bd. XI, S. 453 — aussprechen zu können geglaubt hat, unläugbar nehme erst mit ihnen die höhere wissenschaftliche Chemie ihren Anfang.

Mengen verschiedener Metalloxyde, welche mit derselben Quantität einer Säure neutrale Salze bilden, erkannt und, Proust voraneilend, die Ueberzeugung gewonnen, daß die Metalle sich mit Sauerstoff nur nach ganz bestimmten Verhältnissen vereinigen und Dies auch für die Metalle gelte, welche mehrerer Oxydationsstufen fähig sind. Er war bereits 1798 so weit vorgeschritten in der Einsicht, wie die Bekanntschaft mit den Zusammensetzungsverhältnissen ihrerseits der analytischen Chemie Hülfsmittel zu gewähren vermöge, daß er damals die Principien der s. g. indirecten Analyse, wie diese jetzt noch Anwendung findet, darlegen konnte: die Principien der Ermittelung des Verhältnisses, nach welchem zwei Substanzen mit einander gemengt sind, nicht auf Grund wirklicher Scheidung derselben, sondern durch Constatirung der Gewichtsänderungen, welche das Gemenge bei gewissen chemischen Umwandelungen seiner Bestandtheile erfährt, oder durch die Bestimmung des Gewichtes einer Verbindung, welche ein gemeinsamer Bestandtheil der beiden Gemengtheile zu bilden vermag, u. s. w.; und richtig beurtheilte er damals schon nicht nur, in wie zahlreichen Fällen man sich dieses Verfahrens bedienen könne, sondern auch, wann dasselbe zulässig sei und wann es nur unsichere Resultate gebe. — Ohne Einwirkung auf die Chemie, wie diese bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts durch die meisten und die bedeutendsten Chemiker repräsentirt war, blieben jedoch diese Entdeckungen. In jeder der im Vorhergehenden genannten Schriften sprach Richter seine Ueberzeugung aus, daß die von ihm gefundenen stöchiometrischen Resultate begründete seien und für die Chemie den größten Nutzen versprechen; aber diese Schriften selbst wurden nur wenig beachtet. Konnte sich auch Richter 1799 darüber freuen, daß er von dem ersten Stücke seiner Mittheilungen über die neueren Gegenstände der Chemie eine neue Auflage zu besorgen hatte, so war doch auch für ihn Grund genug vorhanden, sich bedauernd darüber auszusprechen, daß seine späteren und von ihm selbst als wichtiger betrachteten Arbeiten so wenig Verbreitung gefunden hatten. Seine Stöchiometrie, sagte er da,

sei mit dem Versorgungsposten eines Ladenhüters begnadigt worden, obgleich sie einer gesunden und kraftvollen Constitution genieße; und was die späteren Stücke jener Mittheilungen betrifft, hatte er 1798 nicht nur über die kleine Zahl abgesetzter Exemplare zu klagen sondern auch offen davon zu sprechen, daß sein Verleger Bedenken trage, seine Arbeiten ferner noch drucken zu lassen, da die Käufer fehlen.

Die Gründe dafür, daß die Schriften Richter's in Deutschland, wo man doch an der Chemie und den Fortschritten derselben lebhaften Antheil nahm, so wenig beachtet wurden, ergeben sich theilweise aus schon früher Gesagtem; aber auf noch einiges Andere ist hier aufmerksam zu machen. — Was ich S. 260 bezüglich des Inhaltes von Richter's Stöchiometrie hervorgehoben habe: daß die Forschungen, welche auf die Regelmäßigkeiten in den Zusammensetzungsverhältnissen chemischer Verbindungen näheren Bezug haben, dargelegt wurden untermengt mit solchen, die mit diesem Gegenstande nur mittelbar oder kaum verknüpft sind, gilt auch für die späteren Schriften Richter's. Daß die Feststellung der Verbindungsgewichte analoger Substanzen auch Etwas über die Größen der Verwandtschaft derselben zu einem anderen Körper lehre: die Neutralisationsgewichte verschiedener Säuren z. B. gegenüber derselben Base, oder verschiedener Basen gegenüber derselben Säure, auch die Reihenfolge der Verwandtschaftsgrößen der zu einer Art — oder einer Abtheilung einer Art — gehörigen Körper gegenüber einem andersartigen Körper geben oder doch zu den Verwandtschaftsgrößen in einer dieselben bedingenden Beziehung stehen, — diese Vorstellung zieht sich als eine hartnäckig festgehaltene in mehr oder weniger weitläufigen Erörterungen durch Richter's Mittheilungen bis 1800 hin, zu welcher Zeit er zwar auch noch für solche Fälle, welche dieser Ansicht widersprechen, Erklärung in der Berücksichtigung der Schwerlöslichkeit von Salzen sucht, aber doch auch für einzelne Gruppen analoger Substanzen es geradezu anerkennt, daß für ihre Glieder die Größen der Verwandtschaft zu demselben andersartigen

Körper in keiner Weise als im Verhältnisse der Verbindungsgewichte der ersteren stehend betrachtet werden können. — Das ausführlichere Eingehen auf diese und ähnliche Erörterungen, welche zu der Erkenntniß der Zusammensetzungsverhältnisse der chemischen Verbindungen an sich Nichts beitrugen, erschwerte entschieden, verstehen zu lassen, was Richter in letzterer Beziehung wirklich gefunden hatte, und erschwert es jetzt noch, so daß das Durchgehen der Richter'schen Schriften keineswegs in leichterer Weise ersehen läßt, wie klar sich schon ihm wichtige Gesetze erschlossen hatten, welche jene Verhältnisse betreffen. Die Beweisführung für diese Gesetze tritt zudem in seinen Darlegungen fast zurück gegen die, welche er für Regelmäßigkeiten geben zu können glaubte, die seit lange als nicht so, wie er meinte, bestehend erkannt sind. Daß die verschiedenen Mengen analoger Substanzen, welche sich mit derselben Quantität eines andersartigen Körpers vereinigen, auch bei wechselnder Natur des letzteren unter sich in constanten Verhältnissen stehen, ist von Richter dargelegt worden; aber als Hauptresultat seiner Forschungen hebt er doch immer hervor, daß jene Mengen Glieder ganz bestimmter Reihen seien, von deren noch fehlenden Gliedern er glaubte, daß sie durch später zu entdeckende Substanzen besetzet werden mögen und Anzeichen für die Existenz solcher noch unbekannter Substanzen abgeben. Arithmetische Regelmäßigkeiten für die Zahlen aufzufinden, welche als Verbindungsgewichte den zu einer und derselben Gruppe gehörigen Substanzen zukommen, — dies Problem, welches noch in neuerer Zeit von verschiedenen Chemikern behandelt worden ist, glaubte schon Richter lösen zu können: auf sehr unzuverlässige Bestimmungen der da in Betracht kommenden Zahlen hin; wir haben gesehen, wie er an den einmal von ihm aufgestellten Reihen festhielt, auch wenn erneuete Untersuchungen ihm die für sie zu Grunde zu legenden Zahlenwerthe und selbst die Stellen, welche in diesen Reihen durch gewisse Substanzen eingenommen werden, ganz anders ergaben als früher. Das vorzugsweise Verweilen Richter's bei diesen Reihen, welche künst-

lich construirt und zum Theil schwer zu verstehen waren, gab auch ein erhebliches Hinderniß dafür ab, daß die von ihm gefundenen wichtigeren Resultate bei den Chemikern Würdigung fanden.

Aber namentlich wurde Dies durch Richter's Stellung zu dem damals in Aufnahme gekommenen antiphlogistischen Systeme veranlaßt. Als in dem letzten Decennium des vorigen Jahrhunderts dieses System auch in Deutschland zur Anerkennung gelangt war, erschien hier wie in anderen Ländern den Anhängern der neuen Lehre diese als die einzige zulässige Grundlage für ersprießliche Ausbildung der Wissenschaft, und ein rückhaltloses Bekennen zu dieser Lehre wurde von Denen verlangt, welche ihre Arbeiten als auf der Höhe des damaligen Wissens stehend oder gar über dieselbe hinausführend gewürdigt sehen wollten. Was unter Festhalten der Ansichten und in der Sprache der Phlogistontheorie veröffentlicht wurde, hatte mindestens den Schein, daß es hinter den durch Lavoisier zur Geltung gebrachten Fortschritten der Chemie zurückgeblieben sei, gegen sich und wurde darauf hin von Vielen ohne nähere Prüfung zur Seite geschoben. Damals wurde — wie es auch später noch oft genug vorgekommen ist — für die Beurtheilung einer Arbeit nicht etwa nur ihr Inhalt sondern auch die Sprachweise, in welcher der Inhalt dargelegt war, als maßgebend betrachtet; und die Sprachweise, deren sich Richter bei der Mittheilung seiner Entdeckungen während längerer Zeit bediente, ließ ihn als hartnäckig noch in den durch Lavoisier widerlegten Irrlehren des Stahl'schen Systemes befangen erscheinen.

Merkwürdig ist es in der That, daß die Phlogistontheorie, welche doch zunächst zur Erfassung und Erklärung qualitativer Vorgänge aufgestellt war, später gerade noch von Denen festgehalten wurde, welche vor allen Anderen sich zu einer Erkenntniß der Regelmäßigkeiten in der quantitativen Zusammensetzung chemischer Verbindungen erhoben. Daß Cavendish, welchem sich (vgl. S. 248 f.) zuerst die Einsicht in die Constanz der Aequivalenzverhältnisse verschiedener Säuren und Basen erschloß,

ein unbeugsamer Anhänger der Phlogistontheorie war, wurde S. 74 f. besprochen. Auch Richter stand ganz und gar auf dem Boden dieser Theorie, als er die Entdeckungen machte, welche seinen Namen in der Geschichte der Chemie unvergeßlich sein lassen. Nicht etwa nur in seiner 1789 veröffentlichten Erstlingsschrift (vgl. S. 253) — in welcher er u. A. zeigen wollte, wie man auf das specifische Gewicht des in Verbindungen enthaltenen Phlogistons schließen könne — bekannte er sich als einen Anhänger der Stahl'schen Lehre. Auf ganz oberflächliche und ungenügende Bekanntschaft mit Lavoisier's Arbeiten hin bestritt er 1791, in dem ersten Stücke seiner Mittheilungen über die neueren Gegenstände der Chemie, die Ansichten dieses Forschers über die Verbrennung und speciell über die Ursache der Gewichtszunahme des Phosphors bei der Verbrennung zu Phosphorsäure, und auffallend unrichtig waren allerdings für jene Zeit seine Urtheile in Allem, was die Hauptsache betrifft, hatte er gleich Recht in Einzelnem aber Untergeordnetem (so z. B. darin, daß sich das Gewicht der aus einer gewissen Menge Phosphor entstehenden Menge Phosphorsäure nicht aus der Differenz der Gewichte einer wässerigen Lösung derselben und eines gleichen Volumes reinen Wassers ableiten lasse). Auch in seiner Stöchiometrie betrachtete er 1792 die Metalle als aus metallischen Erden oder metallischen Säuren und Phlogiston, den Schwefel als aus Vitriolsäure und Phlogiston bestehend. In dem dritten Stücke der eben genannten Mittheilungen versuchte er 1793 eine Kritik des antiphlogistischen Systemes, in welcher er jetzt zwar die Wirkung des athembaren Theiles der Luft bei Verbrennungs- und Verkalkungserscheinungen bezüglich der da statthabenden Gewichtsänderungen anerkannte, aber auch für die Existenz des Phlogistons — welches er nun als gewichtlos ansah — verlässige Beweise geben zu können glaubte, und an der Ueberzeugung von der Existenz des Phlogistons hielt er bis an das Ende des vorigen Jahrhunderts fest. Für die Darlegung der von ihm entdeckten Regelmäßigkeiten war es allerdings von keinem Belang, ob er die Säuren als unzerlegbare

Körper oder als Sauerstoffverbindungen, ob er dann die Metalloxyde als aus den Metallen durch Zutreten von Sauerstoff oder als durch Zutreten von Sauerstoff unter gleichzeitiger Ausscheidung von gewichtlosem Phlogiston entstehend betrachtete. Aber für seine Zeitgenossen waren solche Ansichten, die dem neuen Systeme widersprachen, Zeugnisse dafür, daß Richter nichts Gescheidtes bringe (sagte doch Dieser selbst 1799, ein strenger Antiphlogistiker bedrohe jeden anders Denkenden mit der Erklärung in die Reichsacht der gesunden Vernunft), und Richter hat in dem Beharren in diesen Ansichten durch seine denselben entsprechende Ausdrucksweise das Verständniß des von ihm Gefundenen Anderen recht erschwert. Peinlich gewissenhaft giebt er stets seiner Ueberzeugung Ausdruck, daß ein regulinisches Metall aus einem Substrat und Phlogiston, ein Metallkalk aus diesem Substrat und Sauerstoff bestehe, und statt einfach mit seinen Zeitgenossen von der Oxydation eines Metalles zu sprechen, redet er von der Lebensluftstoffung des Substrates eines Metalles unter gleichzeitiger Entbrennstoffung desselben. Während er einerseits Neues und erheblich über die Grenzen des damaligen Wissens Hinausführendes darlegte, hielt er andererseits an Ansichten fest, über welche die Chemie damals bereits hinaus war; als zurückgeblieben in der Wissenschaft mochte er auch Vielen danach erscheinen, wie er noch die, der neuen chemischen Generation keineswegs mehr geläufigen älteren chemischen Zeichen fortwährend gebrauchte. Das Lesen seiner Schriften wurde dadurch erschwert, und auch durch die Anwendung neuer, nicht glücklicher Benennungen (Salpeterschwefel z. B. für Stickstoff, Wasserschwefel für Wasserstoff) für einzelne Substanzen, für welche andere Bezeichnungen bereits ziemlich allgemein angenommene waren.

Alles Dies trug dazu bei, daß Richter's Schriften — gerade so weit sie die Regelmäßigkeiten in den Zusammensetzungsverhältnissen chemischer Verbindungen betrafen — bei weitaus den Meisten seiner Zeitgenossen unbeachtet blieben und daß ihm, wo das Gegentheil der Fall war, statt Anerkennung der Vor-

wurf der Anmaßung, Richtigeres wissen zu wollen als anerkannte Autoritäten, zu Theil wurde. — Der Vernachlässigung Dessen, was Richter gefunden, in Deutschland entsprach natürlich, daß Kenntniß davon nur sehr langsam und spärlich in das Ausland drang. Unbekannt mit den Resultaten Richter's war Guyton de Morveau, als auch ihm 1797 der Widerspruch zwischen Bergman's und Kirwan's Angaben über die Zusammensetzung von Salzen mit der Thatsache auffiel, daß bei der wechselseitigen Zersetzung dieser Salze die Neutralität fortdauert; in einem Anhange zu der Abhandlung, in welcher er Dies 1798*) veröffentlichte, erkannte Guyton allerdings an, daß ihm in der Benutzung dieser Thatsache zur Controle der für die Zusammensetzung neutraler Salze gefundenen Zahlen Richter zuvorgekommen sei, von Dessen Schriften Etwas (das achte Stück der mehrfach genannten Mittheilungen) nachher zu seiner Kenntniß gelangt sei. Die von Guyton da ausgesprochene Absicht, Richter's stöchiometrische Arbeiten vollständiger und ausführlicher in Frankreich bekannt werden zu lassen, ging indessen nicht in Erfüllung; nur Weniges und nicht das Hauptsächliche von den Resultaten dieser Arbeiten fand zunächst seinen Weg dorthin. — Wie aber selbst Solche, welche sich vorzugsweise mit der Frage über die Zusammensetzung chemischer Verbindungen beschäftigten, sich nur langsam über den Kern der Sache, um die es sich hier handelte, klar wurden, ersieht man daraus, daß Berthollet an dem Ende des vorigen Jahrhunderts in seinen Untersuchungen über die Verwandtschaft (vgl. S. 228) bei der Besprechung der Fortdauer der Neutralität bei Mischung zweier neutraler Salze voraussetzte, es bleibe Alles gelöst; und erst in der ersten Fortsetzung zu diesen Untersuchungen folgerte er unter Bezugnahme darauf, daß Dasselbe im Allgemeinen auch bei Ausscheidung eines neuen Salzes statthabe: es scheine Dies zu beweisen, daß die Säuren in den mit den verschiedenen alkalischen und erdigen Basen gebildeten neutralen

*) Annales de chimie, T. XXV, p. 292.

Salzen ein constantes quantitatives Verhältniß haben, was freilich mit den gewöhnlichen Angaben über die Zusammensetzung dieser Salze nicht in Uebereinstimmung stehe; und an das von Guyton hierüber und über Richter's Wahrnehmungen Gesagte erinnernd äußerte Berthollet, daß er von dem Werke des Letzteren weiter keine Kenntniß habe.

Selbst in Deutschland sei Richter's Stöchiometrie noch ziemlich unbekannt, bemerkte hierzu G. E. Fischer in seiner 1802 veröffentlichten deutschen Uebersetzung der Berthollet'schen Untersuchungen über die Verwandtschaft, und er glaubte sich den Dank seiner Leser zu verdienen, wenn er ihnen verdeutliche, welche Folgerungen Richter aus der Erfahrung gezogen habe, daß neutrale Salze bei wechselseitiger Zersetzung wieder neutrale Salze entstehen lassen. Das hat Fischer denn auch in einer Weise gethan, welche in der That die Kenntniß eines Theiles des von Richter Gefundenen zuerst allgemeiner verbreitet werden ließ. In vereinfachter Form faßte außerdem Fischer zusammen, was Richter für die Zusammensetzungsverhältnisse der neutralen Salze der Alkalien und Erden bis dahin gefunden hatte: Richter hatte für jede Säure und jede Base, das Gewicht derselben constant (= 1000) setzend, die Neutralisationsgewichte der verschiedenen Basen und Säuren zu besonderen Reihen zusammengestellt, bei klarer Erkenntniß (vgl. S. 261), daß die Neutralisationsgewichte der verschiedenen Säuren oder der verschiedenen Basen immer in demselben Verhältniß unter einander stehen; Fischer hob es hervor, daß diese zahlreichen von Richter gegebenen Tabellen sich in eine einzige zusammenfassen lassen, welche geradezu die Zahlen angiebt, nach deren Verhältniß sich die darin genannten Basen und Säuren zu neutralen Salzen vereinigen, und die von Fischer aus Richter's Resultaten abgeleitete Zusammenstellung der Neutralisationsgewichte*) war

*) Diese erste Aequivalentgewichtstabelle lasse ich hier folgen, wie sie Fischer (S. 232 seiner Uebersetzung von Berthollet's Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft) nach Richter's Angaben berechnet hat:

die erste solcher Tafeln, wie sie später unter der Bezeichnung von Aequivalentgewichtstafeln so oft gegeben worden sind. Weniger anerkennend äußerte sich Fischer über Richter's Bemühungen, die Neutralisationsgewichte der Glieder verschiedener Gruppen von Basen oder von Säuren als gewissen arithmetischen oder geometrischen Reihen zugehörig nachzuweisen, und richtig hob er hervor, was die Unsicherheit dieser Bestrebungen betrifft. — Richter selbst war indessen anderer Ansicht, und er verwahrte sich in dem 1802 veröffentlichten elften Stücke seiner Mittheilungen ausdrücklich dagegen, daß die Aufstellung jener Reihen etwas Unwesentliches sei oder auf Willkür beruhe. Aber die Zweckmäßigkeit der von Fischer gewählten Form, die Zusammensetzungsverhältnisse einer größeren Anzahl neutraler Salze aus Einer Zusammenstellung ersehen zu lassen, erkannte

---

„Grundlagen:			Säuren:
Thonerde	525	427	Flußspathsäure
Talkerde	615	577	Kohlensäure
Ammonium	672	706	Fettsäure
Kalkerde	793	712	Salzsäure
Natron	859	755	Kleesäure
Strontianerde	1329	979	Phosphorsäure
Kali	1605	988	Ameisensäure
Baryt	2222	1000	Schwefelsäure
		1209	Bernsteinsäure
		1405	Salpetersäure
		1480	Essigsäure
		1583	Citronsäure
		1694	Weinsteinsäure.“

Bezüglich der in dieser Tabelle gegebenen Zahlen und der Vergleichung derselben mit genaueren Bestimmungen verweise ich auf meine Geschichte der Chemie, II. Theil, S. 365; darauf, spätere Tabellen mitzutheilen, welche diese erste vervollständigten und berichtigten, muß ich verzichten. Was uns hier in Betracht kommt, ist nur die Bedeutung der da den verschiedenen Substanzen beigelegten Gewichte, und in dieser Beziehung hat sich Fischer klar dahin ausgesprochen: von jeder der in der einen Columne genannten Basen resp. Säuren fordere die ihr beigesetzte Gewichtsmenge zur Neutralisation so viel von einer der in der anderen Columne genannten Säuren resp. Basen, als die da beigeschriebene Zahl angebe.

auch Richter an, und 1803 theilte er selbst eine Tafel der Neutralisationsgewichte verschiedener Basen und Säuren mit*), welche gegen die von Fischer gegebene sehr beträchtlich erweitert war: namentlich durch die Zuziehung der basischen Metalloxyde und der Metallsäuren (Fischer hatte alle, die Salze schwerer Metalle betreffenden Zahlen unbenutzt gelassen, weil auf solche Salze der Begriff der Neutralität nicht anwendbar zu sein scheine).

Was Fischer über Richter's Resultate dargelegt hatte, nahm Berthollet in seine, 1803 veröffentlichte chemische Statik auf, und durch dieses Werk ist es hauptsächlich in weiteren Kreisen bekannt geworden. Berthollet selbst erkannte es 1806, in der dritten Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft, ausdrücklich an, daß für verschiedene Basen oder für verschiedene Säuren, mit welcher Säure oder Base man sie auch vereinige, das Verhältniß der Neutralisationsmengen ein constantes sei. Aber die immer noch vorzugsweise angeführten Angaben über die Zusammensetzung weitaus der meisten neutralen Salze entsprachen Dem nicht, und eine irgend durchgreifendere Benutzung jenes Satzes für die Controle und Berichtigung dieser Angaben wurde noch nicht versucht. Ein Einfluß der Arbeiten Richter's machte sich noch nicht bemerklich. Berzelius hat später wiederholt es ausgesprochen, wie er 1807 bei dem Bekanntwerden mit Richter's Schriften über den Aufschluß erstaunt gewesen sei, welchen die Betrachtungen dieses Forschers für die Feststellung der Zusammensetzungsverhältnisse der Salze gewähren, und über den Nutzen, welcher daraus der analytischen Chemie erwächst. Der Schatz, welchen Richter's Werke enthielten, war für die Chemie noch nicht gehoben: nicht einmal so weit, als die Kenntniß, welche sich über einen Theil desselben verbreitet hatte, es erwarten lassen könnte. Und vollends war unbeachtet geblieben, was Fischer in seiner Darlegung der von

*) Für dreißig Basen und für achtzehn Säuren, in dem III. Band seiner Ausgabe von Bourguet's chemischem Handwörterbuch in dem Artikel „Neutralität“; vgl. Schweigger's Journal für Chemie und Physik, XV. Bd., S. 497 f.

Richter erlangten Resultate nicht besprochen hatte; wesentlich Dasselbe, was bezüglich des Sauerstoffgehaltes der zu der Neutralisation derselben Menge einer Säure nöthigen Gewichte verschiedener Metalloxyde Richter seit 1797 erkannt hatte (vgl. S. 265), entdeckte Gay-Lussac noch einmal 1808*).

Was durch die Arbeiten, welche wir in dem Vorhergehenden betrachtet haben, an Regelmäßigkeiten in den Zusammensetzungsverhältnissen chemischer Verbindungen aufgefunden war, bezog sich hauptsächlich auf solche Verbindungen, in welchen nach den Lehren des Lavoisier'schen Systemes als nähere Bestandtheile selbst schon zusammengesetzte Substanzen angenommen wurden: auf Salze, und zwar auf neutrale. Regelmäßigkeiten in den Zusammensetzungsverhältnissen einfacherer: unmittelbar aus den Elementen zusammengesetzter Verbindungen wurden 1803 und 1804 festgestellt, in Verknüpfung mit der Erkenntniß des Gesetzes der multiplen Proportionen.

Daß zwei Elemente sich in verschiedenen aber bestimmten Verhältnissen vereinigen können, war, wie wir bereits gesehen haben, etwas schon von Lavoisier nicht Bezweifeltes (vgl. S. 221); Proust hatte gegen Berthollet aufrecht gehalten, daß diese Verhältnisse sprungweise, nicht stetig sich ändernde sind (vgl. S. 234 ff.); Richter hatte schon vorher dieselbe Ueberzeugung ausgesprochen (vgl. S. 266 f.). Die Zusammensetzung solcher Verbindungen, welche die nämlichen Elemente nach verschiedenen Verhältnissen enthalten, war auch schon frühe in der Art ausgedrückt worden, daß man angab, welche Menge des einen Elementes in einer, und welche Menge des nämlichen Elementes in einer anderen Verbindung auf eine und dieselbe Quantität des zweiten Elementes kommen. Lavoisier hatte z. B. in der Abhandlung über Metallfällungen, an welche

*) Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil, T. II, p. 159.

S. 222 zu erinnern war, den Sauerstoffgehalt der verschiedenen Metalloxyde durchweg auf eine constante Quantität (100 Th.) Metall bezogen, und auf diese Quantität Eisen auch die verschiedenen Mengen Sauerstoff, welche das letztgenannte Metall zu verschiedenen salzbildungsfähigen Oxyden machen; Proust hatte für die metallischen Oxyde und Schwefelverbindungen, für welche er die Existenz bestimmter Proportionen nachzuweisen bemüht war, keineswegs die Zusammensetzung der Verbindungen immer nur für eine und dieselbe Menge der letzteren (die procentische Zusammensetzung derselben) berücksichtigt, sondern sehr gewöhnlich die verschiedenen Mengen Sauerstoff oder Schwefel, welche dieselbe Quantität (100 Th.) eines Metalles aufnehmen kann, angegeben und damit gerade Das gethan, was nach einer wiederholt ausgesprochenen Ansicht ihn nothwendig zur Erkenntniß des Gesetzes der multiplen Proportionen hätte führen müssen aber von ihm versäumt worden sei; und bei Richter wurden die verschiedenen Mengen Sauerstoff, welche dasselbe Metall (das Quecksilber z. B.) zu verschiedenen basischen Oxyden oder (das Arsen z. B.) zu verschiedenen Säuren werden lassen, gleichfalls immer auf eine constante Quantität des Metalles bezogen. Zwischen den verschiedenen Mengen des einen Elementes, welche sich mit derselben Quantität des anderen vereinigen, war jedoch eine einfachere Beziehung nicht erkannt oder eine nicht in Wirklichkeit statthabende angenommen worden. Proust's Analysen waren nicht genau genug, das Gesetz der multiplen Proportionen ersehen zu lassen, und man würde irren, wollte man etwa aus der von ihm 1800 gebrauchten Bezeichnung: Cuivre dans l'état de semi-oxydation für das Kupferoxydul schließen, er habe die Existenz eines Oxydes des Kupfers erkannt, welches auf eine gewisse Menge Metall halb so viel Sauerstoff enthalte, als das schon länger bekannte schwarze Kupferoxyd (auf 100 Th. Kupfer nahm Proust in jenem Oxydul 17²/₃—18, in diesem Oxyd 25 Th. Sauerstoff an). Richter erkannte jenes Gesetz auch nicht: für die verschiedenen Verbindungen der nämlichen Säure mit derselben Base so wenig wie für die verschiedenen

Oxyde desselben Metalles; 1796 meinte er von der Oxalsäure und der Weinsäure, die verschiedenen Mengen jeder dieser Säuren, welche mit einer constanten Menge einer Base einmal ein neutrales, ein andermal ein saures Salz bilden können, stellen sich alle in die von ihm für die kohlenstoffhaltigen Säuren angenommene, und S. 263 f. besprochene Reihe als Glieder derselben; 1798 behauptete er für die verschiedenen Mengen Sauerstoff, welche sich mit der nämlichen Quantität Stickstoff zu den verschiedenen Oxydationsstufen des letzteren vereinigen, daß sie sich alle in die S. 265 erwähnte arithmetische Reihe einfügen, für deren Glieder die Differenzen in der Ordnung der Triangularzahlen wachsen sollten; und in ähnlicher Weise glaubte Richter für andere ihm bekannte Fälle, in welchen ein Element sich mit Sauerstoff nach mehreren Verhältnissen vereinigen kann, daß die verschiedenen Sauerstoffmengen, welche hier auf dieselbe Quantität des nämlichen Elementes kommen, unter sich durch gewisse Regelmäßigkeiten verknüpft seien, ohne die wirklich statthabende: daß diese Mengen in einfachen Verhältnissen stehen, wahrzunehmen.

Die Erkenntniß dieser Gesetzmäßigkeit ist eine empirische, aber sie gab auch die Grundlage ab für die Geltendmachung einer Theorie: der atomistischen, welche seitdem in der Chemie die für die Auffassung der Verbindungsverhältnisse herrschende geblieben ist. Und merkwürdig ist es, daß jene Gesetzmäßigkeit zuerst geahnt, zuerst dargelegt worden ist in Verknüpfung mit der atomistischen Betrachtungsweise der Zusammensetzung der Verbindungen: einer Betrachtungsweise, welche keineswegs durch jene Erkenntniß zuerst in die Chemie eingeführt wurde, wohl aber durch sie bestimmtere Gestaltung und bessere Begründung erhalten hat.

Denn auf die ganze Zeit, welche die von uns hier vorzugsweise zu betrachtende vorbereitete, übte einen weitverbreiteten Einfluß aus, was lange vorher griechische Philosophen über das Wesen der Materie gedacht und gelehrt hatten: daß alles Körperliche aus distincten kleinen, selbst nicht weiter theilbaren

Theilchen bestehe. Daß die Beschaffenheit der kleinsten Theilchen die Eigenschaften der aus ihnen sich zusammensetzenden Körper bedinge, daß chemische Verbindung auf inniger Aneinanderlagerung ungleichartiger kleinster Theilchen beruhe, war im siebenzehnten und im achtzehnten Jahrhundert bei den hervorragenderen Chemikern anerkannt. Die uns jetzt so geläufigen Ausdrücke: Atom und Molecul finden sich in dieser Zeit neben anderen Bezeichnungen für die kleinsten Theilchen der Körper bereits bei Chemikern gebraucht. Von den Atomen der Körper (von der Kleinheit der der Gase z. B.) sprach z. B. schon van Helmont; Boerhave brauchte da, wo er im Zusammenhange mit der Erörterung der Elemente der Körper darlegte, daß dieselben aus unveränderlichen, keiner weiteren Theilung fähigen Theilchen bestehen, gleichfalls für diese die Bezeichnung Atome, während er als Partikel die kleinsten Theilchen der Körper bezeichnete, auf deren gegenseitige Einwirkung, ohne daß weiter ihre Elementar- oder atomistische Zusammensetzung in Betracht käme, gewisse chemische Vorgänge zurückzuführen seien. Solche Partikel oder Corpuskel als die, die chemischen Anziehungen ausübenden kleinsten Theilchen der Körper hatte bereits Boyle mehrfach besprochen, bei welchem sich auch für zusammengesetztere aber nicht leicht zerlegbare kleinste Theilchen der Ausdruck massulae findet, an den gegen das Ende des achtzehnten Jahrhunderts von Richter gebrauchten: Massentheilchen erinnernd; wie ungleich die chemischen Anziehungen zwischen verschiedenen Körpern seien, hatte Boyle aus Annahmen über die ungleiche Größe, Gestalt u. A. der kleinsten Theilchen erklären zu können geglaubt, und weiter noch in hierauf bezüglichen Behauptungen war damals Lemery gegangen. Können wir aber hier bei Einzelnheiten solcher Vermuthungen und bei Angaben, wie andere Forscher sich ausgesprochen haben, nicht verweilen: Das ist hervorzuheben, daß Ansichten über die Constitution der Materie und das Wesen der chemischen Verbindung, welche der atomistischen Theorie entsprechen, schon von dem Ende des siebenzehnten Jahrhunderts an und durch das achtzehnte Jahr-

hundert hindurch bei den Chemikern in Geltung waren: bei den Anhängern der Stahl'schen Lehre wie später bei denen des antiphlogistischen Systemes; als Molecüle findet man von der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts an die kleinsten Theilchen der Körper oft bezeichnet, bei Macquer und bei Lavoisier, bei Berthollet und bei Proust, und wie der Letztere 1804 nahe daran war, mit dem Begriffe der Molecüle der Körper eine Vorstellung von den Gewichten derselben zu verknüpfen, ergiebt sich aus dem S. 236 Berichteten.

Dieser Schritt wurde jedoch in sicherer Weise erst durch Dalton gethan. Vorher war die Benutzung atomistischer Ansichten in der Chemie nicht darüber hinausgegangen, eine Erklärung zu geben von dem Wesen der chemischen Verbindung und der Wirkungsweise der chemischen Verwandtschaft. Es ist immerhin beachtenswerth, daß Kirwan 1783*), ganz noch auf dem Boden der Phlogistontheorie stehend, es aussprechen konnte: chemische Verwandtschaft oder Anziehung sei die Kraft, durch welche die unsichtbaren kleinsten Theilchen verschiedener Körper sich unter einander mischen und mit einander so innig vereinigen, daß sie durch rein mechanische Mittel nicht getrennt werden können. Aber diese Betrachtung beschränkte sich auf das Qualitative der Erscheinungen, und zunächst wurde die Frage, nach welchen Zahlenverhältnissen die kleinsten Theilchen verschiedener Elemente zu chemischen Verbindungen derselben vereinigt seien, wenn überhaupt, nur gelegentlich und ohne einen Ausgangspunkt für weitere Untersuchung des Gegenstandes zu gewähren, berührt.

Diese Bemerkung gilt selbst für Das, was W. Higgins um 1790 in einer Vergleichung der phlogistischen Lehre mit der antiphlogistischen**) über die Constitution einiger chemischer Ver-

*) In einer Abhandlung über die chemische Anziehungskraft der Mineralsäuren; Philosophical Transactions f 1783, p. 35.

**) A Comparative View of the Phlogistic and Antiphlogistic Theories, with Inductions etc.; zuerst 1789, in zweiter Auflage 1791 veröffentlicht. Das auf die Zusammensetzungsverhältnisse chemischer Ver-

bindungen geäußert hat. In dieser Schrift, in welcher sich Higgins gegen die Beibehaltung der Annahme des Phlogistons erklärte, finden sich allerdings vereinzelte Aussprüche in dem Sinne der Theorie, die später von Dalton zur Geltung gebracht wurde: daß in gewissen Verbindungen die kleinsten Theilchen der Elemente nach einfachen Zahlenverhältnissen enthalten seien; und für einen und den anderen Fall, wo mehrere Verbindungen derselben zwei Elemente bekannt waren, werden hier bereits Zusammensetzungsverhältnisse angenommen, die dem Gesetze der multiplen Proportionen entsprechen. Meistens lehnte, was Higgins über die einfachen Zahlenverhältnisse sagte, nach welchen die kleinsten Theilchen von Elementen zu Verbindungen vereinigt seien, an der unrichtigen Voraussetzung an, daß die Gewichte der Elemente dieser Verbindungen in denselben einfachen Verhältnissen zu einander stehen. So z. B. nahm Higgins an, daß in der schwefligen Säure 1 Gewichtstheil, in der Schwefelsäure 2 Gew.=Th. Sauerstoff auf 1 Gew.=Th. Schwefel enthalten seien, und unter Beilegung desselben Gewichtes an die kleinsten Theilchen des Sauerstoffs und des Schwefels folgerte er, in der schwefligen Säure sei 1, in der Schwefelsäure seien 2 kleinste Theilchen Sauerstoff mit je 1 kleinsten Theilchen Schwefel vereinigt. So auch nahm er für das Stickoxyd an, es enthalte 2 Gew.=Th. Sauerstoff auf 1 Gew.=Th. Stickstoff, und sprach er die Ansicht aus, in dem Stickoxydgas seien je 2 kleinste Theilchen Sauerstoff mit 1 kleinsten Theilchen Stickstoff vereinigt und von einer gemeinsamen Wärmesphäre umgeben; in der Salpetersäure nahm er 5 Gew.=Th. Sauerstoff auf 1 Gew.=Th. Stickstoff an, und er glaubte, in dieser Verbindung sei 1 kleinstes Theilchen Stickstoff mit 5 kleinsten Theilchen Sauerstoff als dem Maximum, welches es von diesem

---

bindungen Bezügliche, was hier in Betracht kommt, findet sich zusammengestellt in R. A. Smith's Memoir of J. Dalton and History of the Atomic Theory up to his time, London 1856, p. 175 ss.; Einiges auch in W. C. Henry's Memoirs of the Life and Scientific Researches of J. Dalton, London 1854, p. 75 ss.

Element aufnehmen könne, vereinigt; im Stickoxydul sei auf 1 kleinstes Theilchen Stickstoff 1 kleinstes Theilchen Sauerstoff enthalten, und in Oxydationsstufen des ersteren Elementes, welche zwischen dem Stickoxyd und der Salpetersäure intermediäre seien, kommen auf 1 kleinstes Theilchen Stickstoff 3 und 4 kleinste Theilchen Sauerstoff. Aber man kann doch nicht sagen, Higgins habe allgemein die Gewichte der kleinsten Theilchen der verschiedenen Körper, welche er als unzerlegbare ansah, als gleich schwer vorausgesetzt; für das Wasser, für welches außer Zweifel gesetzt war, daß es sehr ungleiche Mengen seiner beiden Bestandtheile enthält, suchte er zu zeigen, man habe seine kleinsten Theilchen als aus je 1 kleinsten Theilchen Sauerstoff und 1 kleinsten Theilchen Wasserstoff bestehend zu betrachten. Wenn indessen auch solche Behauptungen der späteren atomistischen Theorie entsprechen und theilweise selbst mit nachher für richtig Gehaltenem in Einzelnheiten übereinstimmen, so wurden sie von Higgins doch nur beiläufig und zerstreut für einzelne Verbindungen vorgebracht, und eine allgemeinere Lehre, auf was die Zusammensetzungsverhältnisse der chemischen Verbindungen beruhen und welche Regelmäßigkeiten für die ersteren statthaben, ist durch ihn keineswegs aufgestellt worden; wie denn auch kein Chemiker aus Higgins' Schrift innerhalb der Zeit, welche zwischen der Veröffentlichung der ersteren und dem Bekanntwerden von Dalton's Theorie liegt, eine solche Lehre entnommen hat. Erst nachdem Dalton's hierauf bezügliche Ansichten bekannt geworden waren und Zustimmung gefunden hatten, kamen jene Behauptungen zu Beachtung und wurde wieder an sie erinnert; und Higgins selbst hat dann beansprucht, dieselben Ansichten schon früher entwickelt zu haben *). Wie nahe er aber auch der Gewinnung von Vorstellungen gekommen war, welche später zu so wichtigen für die Chemie

*) Higgins' Ausdrucksweise war oft so unbestimmt, daß man die Angaben, welche er über die Zusammensetzung von Verbindungen gasförmiger Körper nach Gewicht gemacht hat, auch wohl in dem Sinne gedeutet hat, sie beziehen sich auf die Zusammensetzung nach Volum und er

wurden: zur Reife waren diese Vorstellungen zur Zeit der Veröffentlichung seiner Schrift in ihm nicht gekommen, und er selbst hatte damals die Wichtigkeit derselben wohl eben so wenig ersehen, als er die Aufmerksamkeit der Chemiker gerade auf diesen Gegenstand zu lenken suchte.

J. Dalton (1766—1844) hat zuerst die atomistische Theorie in dem Sinne erfaßt, wie sie seitdem in der Chemie in Geltung geblieben ist: daß die eigentlichen chemischen Verbindungen allgemein resultiren aus der Vereinigung der Atome ihrer Bestandtheile nach einfachen Zahlenverhältnissen, und daß diese Verhältnisse und die relativen Gewichte der Atome durch chemische Untersuchungen und Betrachtungen zu ermitteln seien. Er hat nicht, wie Dies so oft ausgesprochen worden ist, die atomistische Theorie in die Chemie zuerst eingeführt, auch nicht sie in dieser Wissenschaft wiederbelebt, sondern was er von ihr bereits vorfand hat er, und er zuerst mit dauerndem Erfolge, in der Richtung der quantitativen Forschungsweise weiter ausgebildet, der atomistischen Betrachtung mit dem Nachweise, daß sie in solcher Weise auf chemische Thatsachen anwendbar sei, allerdings eine neue und mächtige Stütze gewährend und ihr für die Chemie eine Wichtigkeit verleihend, von welcher man vorher kaum eine Ahnung gehabt hatte. Wie Dalton selbst es anerkannt hat, daß die atomistische Ansicht über die Constitution der Körper schon vor seiner Beschäftigung mit diesem

sei auch Gay-Lussac in der Aufstellung des Gesetzes, die Gase vereinigen sich nach einfachen Volumverhältnissen, zuvorgekommen. Für die Verbindungen des Schwefels nicht nur sondern auch des Stickstoffs, deren oben erwähnt wurde, lassen es jedoch seine Angaben kaum zweifelhaft, daß sie auf Gewichtsverhältnisse gehen. Damit, daß er — wie gleichfalls behauptet worden — schon die Ansicht gehabt habe, in demselben Volume der verschiedenen Gase sei dieselbe Anzahl kleinster Theilchen enthalten, steht Das im entschiedensten Widerspruch, was er über die Zusammensetzung des Wassers geäußert hat.

Gegenstande bei den Naturforschern die herrschende gewesen ist, ergiebt sich aus seiner ersten ausführlicheren Darlegung Dessen, was er als ein neues System der chemischen Wissenschaft bezeichnen konnte. Bei der Besprechung der Constitution der Körper sagte er da*), es gebe drei Aggregatzustände der letzteren, und die darüber gemachten Wahrnehmungen haben stillschweigend zu der Schlußfolgerung geführt, welche allgemein angenommen zu sein scheine: daß nämlich alle Körper von merklicher Größe, seien sie flüssige oder feste, aus einer großen Zahl äußerst kleiner Theilchen oder Atome von Materie bestehen, welche durch eine, je nach den Umständen mehr oder weniger stark wirkende Attractionskraft zusammengehalten seien und für welche zu schließen sei, daß die in jedem homogenen Körper enthaltenen kleinsten Theilchen sämmtlich bezüglich des Gewichtes, der Gestalt u. s. w. gleichartig seien; der Attractionskraft der kleinsten Theilchen stehe eine auf die Entfernung derselben von einander hinwirkende Repulsionskraft entgegen, und diese werde jetzt allgemein, und seiner Ansicht nach richtig, als durch die Wärme ausgeübt betrachtet: eine Atmosphäre des feinen Wärmestoffes umgebe stets die Atome aller Körper und verhindere sie daran, in unmittelbare Berührung zu kommen. Und in derselben frühen Darlegung seines Systemes hat er ausgesprochen, was er selbst als von ihm zuerst angestrebt und geleistet betrachtete**): Bei allen chemischen Untersuchungen sei es mit Recht als ein wichtiger Gegenstand angesehen worden, für Verbindungen das Zusammensetzungsverhältniß zu ermitteln, aber leider habe auch damit die Forschung ihren Abschluß gefunden, während doch aus den Zusammensetzungsverhältnissen der Verbindungen Folgerungen bezüglich der relativen Gewichte der kleinsten Theilchen oder Atome der Körper hätten gezogen werden können, woraus sich wiederum

---

*) A New System of Chemical Philosophy, Part I (London 1808), p. 141.

**) Daselbst, p. 212.

darauf schließen lasse, in welcher Anzahl und mit welchem Gewichte die in anderen Verbindungen enthaltenen Atome diese zusammensetzen, so, daß weitere Untersuchungen unterstützt und geleitet und ihre Resultate berichtigt werden; eine Hauptaufgabe des von ihm jetzt vorgelegten Werkes sei der Nachweis, wie wichtig und vortheilhaft es sei, die relativen Gewichte der kleinsten Theilchen sowohl der einfachen als der zusammengesetzten Körper festzustellen, die Zahl der einfachen elementaren Theilchen, welche ein zusammengesetztes Theilchen ausmachen, und die Zahl der weniger zusammengesetzten Theilchen, welche bei der Bildung eines complicirter zusammengesetzten in dieses eingehen.

An die Lösung dieser Aufgabe, welche seitdem die Chemiker unablässig beschäftigt hat und bezüglich deren so verschiedenartige Ansichten aufgestellt worden sind, trat Dalton mit einer Zuversichtlichkeit heran, welche uns staunen macht. Dazu befähigte ihn sein ganz eigenthümlicher wissenschaftlicher Charakter: was dieser an starken Seiten zeigte und was man an demselben als Schwächen bezeichnen könnte. Wie Dalton frühe darauf angewiesen gewesen war, im Leben sich selbst seinen Weg zu machen, schlug er auch in der Wissenschaft bald selbstständig eigene Bahnen ein. Er war Autodidakt, und umfassende Kenntniß des von Anderen bereits Geleisteten kam ihm weniger zu, als festes Vertrauen auf das von ihm selbst Gefundene; auf eigenen Füßen stand er, was die Ausführung der Versuche betraf, welche ihm zu Ausgangspunkten für seine theoretischen Folgerungen dienten, wie bezüglich der Erfassung der letzteren. Auf dem Gebiete der Experimental-Chemie hat er viel gearbeitet, und er war bestrebt, sich hauptsächlich auf eigene Erkenntniß des Thatsächlichen zu stützen*). Was er an theoretischen An-

*) Sagte Dalton doch selbst in der Vorrede zu der, 1810 veröffentlichten zweiten Abtheilung des ersten Bandes seines neuen Systemes des chemischen Wissens, er sei so oft durch Vertrauen auf die von Anderen gefundenen Resultate irre geleitet worden, daß er sich entschlossen habe, so wenig als möglich zu schreiben was er nicht auf Grund eigener Versuche als festgestellt betrachten könne.

sichten darlegte, gewann unzweifelhaft an Gewicht dadurch, daß die zu deutenden Thatsachen ihm nicht lediglich als durch Andere gefundene und beobachtete sondern durch selbstständige praktische Arbeiten bekannt, durch ihn bestätigt oder berichtigt, durch ihn theilweise erst entdeckt waren; wie denn ja fast stets das Geltendmachen wichtiger neuer theoretischer Lehren in der Chemie durch das gleichzeitige Bekanntwerden neu entdeckter Thatsachen bedingt ist und Speculationen, welche nicht mit der Mittheilung solcher Thatsachen verknüpft sind, wenig Berücksichtigung finden und ohne Einfluß bleiben. Sein Scharfsinn ließ ihn bei der Anstellung seiner Versuche, für welche er während der fruchtbringendsten Zeit seines Lebens nur über beschränkte Hülfsmittel verfügte, oft mehr die Vereinfachung der Apparate und des Verfahrens als die Erzielung möglichst scharfer Resultate ins Auge fassen, und die Genauigkeit seiner quantitativen Bestimmungen steht der, zu welcher Zeitgenossen von ihm bereits kamen, im Allgemeinen beträchtlich nach. Aber er war auch nicht allzu ängstlich in der Beurtheilung, innerhalb welcher Grenzen empirische Ermittelungen mit den Folgerungen aus theoretischen Ansichten — wenn diese von ihm selbst aufgestellte waren — übereinstimmen müssen, um die letzteren als wirklich bestehende nachzuweisen. Präciser als Dalton's Versuche waren seine Schlußfolgerungen, und die letzteren sind es, welche seinen Namen zu einem in der Geschichte unserer Wissenschaft so hoch stehenden gemacht haben. Oft ist bei ihm zu bewundern, wie kühn und rasch, wie direct und klar er da, wo ihm eine Anzahl einzelner experimentaler Bestimmungen vorlag, Gemeinsames oder als Regelmäßigkeit sich Zeigendes ersah und aussprach, und wie er verwickeltere Fragen auf einfachere zurückzuführen wußte; wie er zuversichtlich vorschritt in der Beachtung Dessen, was ihm eine Gesetzmäßigkeit anzuzeigen und ihr zu entsprechen schien, und wie er sich durch Seitenblicke auf Anderes, was ihn von der eingeschlagenen Bahn hätte ablenken können, nicht beirren ließ. An den von ihm gefundenen allgemeineren Resultaten hielt er mit einer Zähigkeit fest, welche ihn

das Vertrauen auf die Gültigkeit der ersteren auch da nicht verlieren ließ, wo die vorliegenden Beobachtungen seinen theoretischen Ansichten nicht entsprachen sondern eher entgegenstanden. Haben gleich die Ergebnisse späterer Untersuchungen oft das Wesentliche des von ihm Behaupteten bestätigt, so schloß dies Beharren bei Dem, was er einmal erfaßt und ausgesprochen hatte, doch andererseits auch ein, daß er wirklichen Berichtigungen und Erweiterungen der von ihm aufgestellten Sätze unzugänglich blieb und bald mit dem Vordringen der Wissenschaft nicht mehr Schritt hielt. Was naturgemäß den meisten Chemikern zu Theil geworden ist, welche durch Geltendmachung neuer und wichtiger theoretischer Ansichten der Wissenschaft einen mächtigen Anstoß gegeben haben und dann noch während längerer Zeit in ihr thätig geblieben sind: nachher die von ihnen zuerst geleitete Bewegung nicht mehr selbst weiter zu führen sondern gegen die Leistungen Anderer zurückzubleiben, welche mit frischen Kräften das von den Ersteren Erreichte wiederum weiter zu bringen befähigt sind, — es trat für Dalton schon frühe ein; das erste Decennium dieses Jahrhunderts umschließt die Arbeiten dieses Forschers, welche einen so großen und dauernden Einfluß auf die Gestaltung der Chemie ausgeübt haben, daß sogar die Behauptung ausgesprochen worden ist*), die Chemie sei vor dieser Zeit und diesen Arbeiten gar nicht dazu berechtigt gewesen, eine Wissenschaft genannt zu werden.

Ueber diese Arbeiten Dalton's habe ich hier zu berichten, aber nicht über alle von ihm ausgeführten chemischen Untersuchungen und auch nicht über diejenigen, welche der Physik und namentlich der Wärmelehre angehören und für die Geschichte dieses Zweiges des Wissens theilweise von so großer Bedeutung sind**). In welcher Weise und über welche Zwischenstufen der

*) Von R. A. Smith a. S. 283 a. O., p. 1 u. 241.

**) Vollständigeres, als ich hier über die Arbeiten Dalton's bringen darf, findet sich in den S. 288 angeführten Schriften von W. C. Henry und R. A. Smith.

Erkenntniß Dalton sich zu der quantitativen Betrachtung der atomistischen Constitution der Körper erhob, läßt sich aus den von ihm selbst veröffentlichten Mittheilungen nicht klar ersehen; was er an Grundlagen und Ausgangspunkten hierfür durch die Wahrnehmung empirisch feststellbarer Regelmäßigkeiten in den Zusammensetzungsverhältnissen chemischer Verbindungen erworben hatte, findet sich in diesen Mittheilungen nicht etwa gesondert von den theoretischen Schlußfolgerungen angegeben, sondern in der Form von Beispielen für die Richtigkeit der von ihm aufgestellten theoretischen Ansichten und von Consequenzen aus denselben. Auch die Zeugnisse Anderer, welche nach ihren Beziehungen zu ihm als wohlunterrichtet betrachtet werden könnten, geben uns nicht übereinstimmende Auskunft darüber, welche Thatsachen ihn zu der Erfassung seiner atomistischen Theorie zunächst veranlaßt haben. Aber Alles zusammengenommen läßt wohl keinen Zweifel daran, daß Dalton, schon vorher der atomistischen Betrachtungsweise zustimmend, in den Jahren 1803 und 1804 wesentlich durch die Erkenntniß des Gesetzes der multiplen Proportionen dazu angeregt die erste Idee dieser Theorie gewonnen und die letztere dann rasch in ihren Grundzügen ausgebildet hat.

Dalton's erste selbstständige Untersuchungen*), 1793 veröffentlicht, betrafen meteorologische Gegenstände, namentlich auch den Dampfgehalt der Atmosphäre und die Frage, in welchem Zustande der Wasserdampf sich in der Luft befinde. Wenn Dalton selbst später ausgesprochen hat**), daß in diesen Untersuchungen für ihn der Keim später entwickelter und als wichtig anerkannter Ansichten enthalten gewesen sei, so bezieht sich Dies wohl darauf, daß er hier den Wasserdampf als Gas mit den anderen gasförmigen Bestandtheilen der Luft gemengt, nicht chemisch mit ihnen vereinigt (in der Luft gelöst) betrachtete und daß er eine Vorstellung über das Gemengtsein der in der

*) Meteorological Observations and Essays; Manchester 1793.

**) Als er die vorstehend genannte Schrift 1834 fast ungeändert wieder herausgab.

Luft enthaltenen Gase an die Annahme, jedes derselben bestehe aus besonderen kleinsten Theilchen, anknüpfte. Bestimmter gestaltete sich ihm diese Ansicht in den Untersuchungen über die Constitution gemischter Gase, welche er zusammen mit anderen (darunter auch der Erkenntniß der gleichen Ausdehnung aller elastischen Flüssigkeiten durch die Wärme) 1801 der literarischen und naturforschenden Gesellschaft zu Manchester vorlegte, in deren Schriften sie dann veröffentlicht wurden*). Doch findet sich hier noch Nichts, was die Erfassung und Verfolgung des Gedankens beträfe, die relativen Gewichte der kleinsten Theilchen verschiedener Körper seien ermittelbar. Auch nicht in der, der genannten Gesellschaft 1802 vorgelegten**) Arbeit über das Verhältniß, nach welchem verschiedene Gase die Atmosphäre zusammensetzen, wenn auch darin die Verbindbarkeit zweier Körper nach festen und multiplen Proportionen besprochen wird; Dalton sagt hier im Anschlusse daran, daß nach seinen Versuchen bei dem Zusammenbringen von atmosphärischer Luft mit Stickoxyd über Wasser sich der in 100 Vol. Luft enthaltene Sauerstoff je nach Verschiedenheit der Anstellung des Versuches mit 36 oder mit 72 Vol. Stickoxyd unter Rücklassung von reinem Stickgas vereinige: es gehe hieraus hervor, daß die Elemente des Sauerstoffs sich mit einer gewissen Menge Stickoxyd oder mit der zweifachen Menge, aber nicht mit einer dazwischen liegenden vereinigen können, im ersteren Falle zu Salpetersäure und in dem letzteren zu salpetriger Säure, welche beide Verbindungen aber auch, und zwar in wechselnden Verhältnissen, gleichzeitig entstehen können.

Weiter ging Dalton auch hier noch nicht. Das folgende Jahr, 1803, ist von ihm selbst später***) als dasjenige bezeichnet

*) Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester, Vol. V, p. 535; vgl. bei Smith a. S. 283 a. O., p. 36.

**) Sie wurde in den Memoiren derselben, new series, Vol. I, p. 244 veröffentlicht; vgl. bei Smith a. S. 283 a. O., p. 43.

***) 1808 in der Vorrede zu der ersten Abtheilung seines neuen Systemes des chemischen Wissens.

worden, in welchem er allmälig zu den, die Wärme und die chemischen Verbindungen betreffenden hauptsächlichsten Gesetzen gelangt sei, welche er darzulegen und zu erläutern habe. In einer Abhandlung über die Absorption von Gasen durch Wasser und andere Flüssigkeiten, welche als vor der oben genannten Gesellschaft zu Manchester im October 1803 gelesen zwei Jahre später veröffentlicht wurde*), finden sich die ersten Früchte dieser seiner Forschung. Die ungleiche Absorbirbarkeit verschiedener Gase durch Wasser betrachtete Dalton hier als davon abhängig, wie die kleinsten Theilchen der verschiedenen Gase ungleich schwer und aus ungleichen Anzahlen elementarer Atome zusammengesetzt seien. Die Untersuchung, welche relative Gewichte den kleinsten Theilchen der Körper zukommen, sei seines Wissens etwas ganz Neues; er habe sich mit ihr in der letzten Zeit mit bemerkenswerthem Erfolge beschäftigt, und wenn er auch auf das Princip seiner Forschung in dieser Abhandlung nicht eingehen könne, wolle er doch die Resultate, soweit sie durch seine Versuche festgestellt zu sein scheinen, mittheilen. Dies that Dalton in einer „Tabelle der relativen Gewichte der kleinsten Theilchen gasförmiger und anderer Körper" **), welche

*) In den Memoiren der genannten Gesellschaft, new series, Vol. I, p. 271; vgl. bei Henry a. S. 283 a. O., p. 56 und bei Smith a. S. 283 a. O., p. 45.

**) Diese erste Atomgewichtstabelle gab die folgenden Zahlen als die relativen Gewichte der kleinsten Theilchen der da genannten Körper ausdrückend:

Wasserstoff . . .	1	Stickoxydul . .	13,7
Stickstoff . . .	4,2	Schwefel . . .	14,4
Kohlenstoff . . .	4,3	Salpetersäure .	15,2
Ammoniak . . .	5,2	Schwefelwasserstoff	15,4
Sauerstoff . . .	5,5	Kohlensäure . .	15,3
Wasser	6,5	Alkohol . . .	15,1
Phosphor . . .	7,2	Schweflige Säure	19,9
Phosphorwasserstoff	8,2	Schwefelsäure . .	25,4
Stickoxyd . . .	9,3	Sumpfgas . . .	6,3
Aether	9,6	Oelbildendes Gas	5,3
Kohlenoxyd . . .	9,8		

Tabelle, wenn auch für einzelne der in ihr genannten Substanzen seine damaligen Ansichten über die atomistische Constitution derselben nicht unmittelbar ergebend, Das doch mit Bestimmtheit ersehen läßt, wie er den Atomen der Elemente bestimmte, unter sich verschiedene Gewichte beilegte, mit welchen ausgestattet sie sich nach einfachen Zahlenverhältnissen zu Verbindungen vereinigen, für deren Atome die relativen Gewichte durch die Summen der Gewichte der in sie eingetretenen elementaren Atome gegeben sind; ersichtlich ist aus dieser Tabelle ferner, daß Dalton für die verschiedenen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff oder mit Sauerstoff die Mengen eines der letzteren Elemente, welche mit derselben Quantität Kohlenstoff sich vereinigen, als in einfachen Verhältnissen unter einander stehend betrachtete, und die Bekanntschaft mit dem Gesetze der multiplen Proportionen geht auch aus dem bezüglich der Sauerstoffverbindungen des Schwefels nnd wohl auch des Stickstoffs*) Angegebenen hervor; wobei wir stets festzuhalten haben, daß das in dieser Tabelle Enthaltene uns nur als Beispiele für Dalton's allgemeine Ansichten abgebend und nicht danach, in wiefern richtige Ermittelungen erlangt waren, in Betracht kommt.

Ob diese Tabelle, und was als Einleitung zu ihr gesagt war, wirklich aus dem Jahre 1803 stamme oder nicht etwa der eben besprochenen Abhandlnng in der Zwischenzeit bis zu ihrer Veröffentlichung (1805) nachträglich zugefügt worden sei, ist allerdings als ungewiß betrachtet worden. Es kommt jedoch wenig darauf an, schon sofern in dieser Zwischenzeit kein Anderer über denselben Gegenstand Ansichten ausgesprochen hat, welche auf die Dalton's Einfluß hätten ausüben können.

---

*) Nach den für Stickstoff und für Sauerstoff angenommenen Atomgewichten müßte allerdings das des Stickoxyds zu 9,7 und nicht zu 9,3, das des Stickoxyduls zu 13,9 und nicht zu 13,7 angegeben sein. Die für diese Verbindungen in der Tabelle stehenden Zahlen sind vielleicht unberichtigt gebliebene Ergebnisse vorher von Dalton versuchter Annahmen für die Atomgewichte jener Elemente.

Dieser hat nachher*) selbst das Jahr 1803 als die Zeit der Aufstellung der in der Abhandlung über die Absorption der Gase gegebenen Atomgewichtstabelle genannt. Aber nach einer Angabe Thomson's**) hätte Dalton im August 1804 dem Ersteren seine atomistische Theorie dargelegt und dabei mitgetheilt, daß er bei der Untersuchung der Zusammensetzung des ölbildenden Gases und des Sumpfgases zu dieser Theorie gekommen sei: die Wahrnehmung, daß die in den beiden Gasen auf dieselbe Menge Kohlenstoff kommenden Mengen Wasserstoff in dem einfachen Verhältnisse von 1 zu 2 stehen, habe ihn zu der Betrachtungsweise geführt, die kleinsten Theilchen jener Verbindungen seien aus denen ihrer Elemente durch das Zusammentreten derselben im Verhältnisse von 1 zu 1 und von 1 zu 2 gebildet; und Dalton selbst hat später***) geäußert, erst die Einführung und Anwendung der atomistischen Theorie habe zu einer richtigen Vorstellung über die Constitution des Sumpfgases kommen lassen, welches er 1804 untersucht habe. Andererseits hat Thomson auch angegeben†), für Dalton sei die Bekanntschaft mit der Zusammensetzung von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs die Grundlage seiner Theorie geworden. Die von Dalton an Thomson 1804 mitgetheilten Atomgewichte mehrerer Elemente††) sind indessen von den in der obenbesprochenen Tabelle enthaltenen ziemlich abweichend und zwar den von Dalton selbst später veröffentlichten näher kommend, so daß auch hiernach jene Tabelle als bereits früher entworfen, und was sie aussagt als doch wohl 1803 erfaßt anzusehen ist. — Daß diese Resultate von Dalton selbstständig gewonnen worden waren,

---

*) 1820, in Thomson's Annals of Philosophy, T. XV, p. 133. Vgl. auch S. 291 f.

**) History of Chemistry, Vol. II (London 1831), p. 289.

***) In der, 1810 veröffentlichten zweiten Abtheilung seines neuen Systemes, p. 441.

†) Vgl bei Henry a. S. 283 a. O., p. 80.

††) Für Wasserstoff 1, für Sauerstoff 6,5, für Kohlenstoff und für Stickstoff 5.

ist mir nicht zweifelhaft und wird es mir auch nicht dadurch, daß Dalton lange nachher einmal geäußert haben soll, den Anstoß zu seinen auf die atomistische Theorie bezüglichen Betrachtungen habe er durch die Bekanntschaft mit den von Richter bezüglich der Zusammensetzung der neutralen Salze erlangten Ergebnissen erhalten*). Dalton's Forschungen, soweit wir dieselben bisher verfolgt haben, hatten eine ganz andere Classe von Verbindungen zum Gegenstand, als die, mit welcher sich Richter beschäftigt hatte: gasförmige oder doch verdampfbare Verbindungen, wie denn Dalton's atomistische Ansichten wesentlich auf Vorstellungen über die Constitution elastisch-flüssiger Körper beruhten; ich wüßte nicht, was von Richter's Untersuchungen und dem durch ihn erlangten Resultate, daß die Neutralisationsmengen der verschiedenen Basen und die der verschiedenen Säuren in constanten Verhältnissen stehen, einen Einfluß auf Das hätte ausüben können, was Dalton 1804 an Thomson mitgetheilt und 1805 veröffentlicht hat und was die Erkenntniß einschloß, daß die Elemente sich zu ganz verschiedenartigen Verbindungen im Verhältnisse gewisser Gewichte oder einfacher Multipla dieser Gewichte vereinigen. Einen Einfluß der Resultate Richter's mußte aber allerdings Dalton später empfinden, als er auch die Zusammensetzung der Salze mit in das Bereich seiner Betrachtungen zog; denn ganz vorbereitet war er, die Wichtigkeit jener Resultate für seine Betrachtungsweise, und wie sie der Deutung im Sinne der atomistischen Theorie fähig waren, alsbald zu erfassen; diesen Einfluß, und daß er die aus Richter's Bestimmungen abgeleiteten Neutralisationsgewichte nach dem Bekanntwerden mit ihnen**) sofort als das Verhältniß der Atomgewichte der Basen und Säuren ergebend aufgefaßt habe, wird er anerkannt haben. Eher könnte

*) Vgl. bei Henry a. S. 283 a. O., p. 63 u. 84 und bei Smith a. S. 283 a. O., p. 214

**) Wie es scheint mit Dem, was aus Richter's Untersuchungen durch Fischer 1802 zusammengestellt und von Berthollet in seiner chemischen Statik wiedergegeben worden war; vgl. S. 276 ff.

man vermuthen, daß Dalton's Betrachtungen an die vorausgegangenen von W. Higgins (vgl. S. 282 ff.) angeknüpft hätten; aber Nichts, und Dalton's Charakter am Wenigsten, veranlaßt daran zu zweifeln, daß Dalton wirklich erst nach der Veröffentlichung seiner Theorie mit den von Higgins geäußerten Ansichten bekannt geworden ist*).

Dalton war nach der S. 292 besprochenen kurzen Mittheilung nicht hastig, seine neue Betrachtungsweise der chemischen Verbindungen und der Zusammensetzungsverhältnisse derselben vollständiger zu veröffentlichen, und die Grundzüge seiner Theorie wurden den Chemikern nicht durch ihn selbst sondern durch Th. Thomson zuerst bekannt, welcher 1807**) eine Skizze derselben auf Grund Dessen gab, was durch Dalton ihm davon bekannt geworden war. Im Anfange des Jahres 1808 brachte Thomson die Grundzüge der Dalton'schen Theorie als einer die Erhellung der dunkelsten Theile der Chemie in unerwarteter Weise versprechenden zur Kenntniß der Königlichen Gesellschaft zu London, in einer Abhandlung über Oxalsäure***), in welcher er Beweise dafür mittheilte, daß das Gesetz der multiplen Proportionen sich auch für Salze bewähre; auf dieselbe Quantität Base fand er in dem sauren oxalsauren Kali sehr nahe eine zweifach so große Menge Säure als in dem neutralen, in einer der aus Strontian und Oxalsäure erhaltenen Verbindungen auf dieselbe Quantität Säure genau die zweifache Menge Base als in der anderen. Als Einzelfälle der allgemeineren Wahrnehmung Dalton's, daß bei der Vereinigung der Bestandtheile von Verbindungen immer auf 1 Atom des einen 1 Atom des anderen komme oder der Mehrgehalt der Verbindung an einem Bestandtheil durch ein einfaches Multiplum des Atomgewichtes desselben ausdrückbar sei, betrachtete Wollaston die Resultate der bald nachher derselben Gesellschaft vorgelegten Untersuchung über

*) Vgl. bei Henry a. S. 283 a. O., p. 78.

**) In der dritten Auflage seines System of Chemistry.

***) Philosophical Transactions f. 1808, p. 63.

saure und basische Salze*), in welcher er das Zutreffen des Gesetzes der multiplen Proportionen bei den verschiedenen Verbindungen des Kali's und des Natrons mit Kohlensäure, des Kali's mit Schwefelsäure und namentlich der drei Verbindungen des Kali's mit Oxalsäure erkannte, für welche letztere Salze er nachwies, daß die in ihnen auf dieselbe Quantität Kali kommenden Mengen Oxalsäure sich unter einander wie 1 zu 2 zu 4 verhalten. — Von solchen Männern angenommen und durch diese Resultate noch weiter gestützt begann Dalton's atomistische Theorie zunächst in England beachtet zu werden, wenn auch nicht alle ausgezeichneteren Chemiker, welche damals dort wirkten, ihr in der von Dalton gegebenen Form zustimmten sondern nur die in ihr ausgesprochenen empirisch nachweisbaren Regelmäßigkeiten als solche anerkannten. Diejenigen aber, welche sich ihr anschlossen, ahnten, welcher Erweiterungen diese Theorie noch fähig sei; sprach doch Wollaston schon 1808 in der eben erwähnten Abhandlung die, für lange verfrühete Hoffnung aus: wenn eine genaue Kenntniß der relativen Gewichte der elementaren Atome erlangt sei, werde man sich nicht etwa nur mit der Bestimmung der Zahlenverhältnisse begnügen können, nach welchen sie zu Verbindungen zusammentreten, sondern zur Erklärung ihrer Wirkungsweise eine geometrische Vorstellung zu gewinnen haben, wie sie nach den drei Dimensionen des Raumes an einander gelagert seien.

Dalton selbst gab eine etwas eingehendere Darlegung erst 1808, in der ersten Abtheilung seines neuen Systemes des chemischen Wissens, und selbst hier tritt, was er in dem Capitel über chemische Synthese über seine Theorie und die Anwendung derselben in der Chemie sagt, fast zurück gegen die in den vorhergehenden Capiteln über die Wärme und über die Constitution der Körper gegebenen ausführlicheren Erörterungen, welche vorzugsweise Physikalisches betreffen. In jenem Capitel über chemische Synthese leitet er auch nicht etwa seine Theorie aus den

*) Philosophical Transactions f. 1808, p. 96.

stoff, Schwefel und Phosphor und die des Wasserstoffs mit den vier letzten Elementen, schließlich noch die fixen Alkalien und die Erden abhandelte und bestrebt war, unter Anwendung der früher aufgestellten Regeln und gestützt auf die Kenntniß der Zusammensetzung von Verbindungen, wie sich ihm dieselbe aus eigenen Versuchen und durch kritische Betrachtung der von Anderen ausgeführten als die wahrscheinlichste ergab, die Atomgewichte der unzerlegbaren Körper und die atomistische Constitution der Verbindungen abzuleiten*). Schon hier zeigt sich indessen bei Dalton ein Festhalten an einmal von ihm als zuverlässig betrachteten älteren Bestimmungen und ein gewisses Mißtrauen gegen die, die ersteren berichtigenden Resultate anderer späterer Forscher, und eine Abneigung, eine von einem Anderen gefundene allgemeinere Gesetzmäßigkeit bezüglich der Zusammensetzung der Körper (namentlich das von Gay-Lussac aufgefundene Verbindungsgesetz für gasförmige Körper) anzuerkennen: Eigenthümlichkeiten seines Charakters, welche ich bereits als für ihn ein baldiges Zurückbleiben hinter dem Vorschreiten der Wissenschaft bedingend besprochen habe. Stärker noch trat Dies hervor bei der 1827 veröffentlichten, zum überwiegend großen Theile aber auch schon zehn bis sechs Jahre vorher gedruckten ersten Abtheilung eines zweiten Bandes seines neuen Systemes, in welcher er einfachere Metallverbindungen abhandelte; und auch seine anderen späteren, vereinzelt veröffentlichten Arbeiten kommen für die Entwickelung der Chemie uns hier nicht mehr in Betracht.

Das Gebiet der Chemie, auf welches Dalton die Anwendung seiner atomistischen Theorie zu der Zeit versuchen

*) Die von Dalton hier mitgetheilte Atomgewichtstabelle für unzerlegbare Körper ist, 36 der letzteren enthaltend, gegen die 1808 von ihm veröffentlichte beträchtlich erweitert, durch das Hinzukommen von Erden und Metallen, für welche er früher keine Bestimmungen gegeben hatte; die vorher von ihm angenommenen Zahlen finden sich bis auf wenige (das Atomgewicht des Kohlenstoffs ist jetzt = 5,4, das des Eisens = 50 gesetzt) wieder, aber mehrere der früher schon und der neu abgeleiteten Atomgewichte werden ausdrücklich als noch fraglich bezeichnet.

konnte, wo er auf dem Höhepunkte seiner Thätigkeit und seines Einflusses auf unsere Wissenschaft stand, nämlich bei der Ausarbeitung der ersten und der zweiten Abtheilung seines neuen Systemes, — das Gebiet der Chemie war seit der Geltendmachung der Lavoisier'schen Lehren beträchtlich erweitert worden, und bessere Kenntniß vorher schon bearbeiteter Theile war durch die Untersuchungen vieler und geschickter Forscher erlangt. — Lavoisier's Ansichten über die Zusammensetzung der Körper, was die Elemente der einfacheren Verbindungen und die Art der Zusammenfügung zusammengesetzterer aus einfacheren betraf, waren im Wesentlichen noch die herrschenden. Mehr diese Ansichten vereinfachend als sie abändernd war, daß H. Davy von 1807 an die fixen Alkalien als Oxyde eigenthümlicher Metalle erkannte und diese Deutung der von ihm erlangten Versuchsresultate gegen eine andere (vgl. S. 211 f.) mit Erfolg vertheidigte, und daß von 1808 an für die Erden eine ähnliche Zusammensetzung nachgewiesen wurde; welchen Entdeckungen Dalton damals aber noch kaum rückhaltlose und volle Beachtung schenkte. Wie beträchtlich die Kenntniß der Elemente, welche Lavoisier besessen hatte, inzwischen erweitert worden war durch die zahlreichen seitdem gemachten Entdeckungen eigenthümlicher unzerlegbarer Substanzen, geht aus dem S. 210 ff. Zusammengestellten hervor; aber die Grundgedanken, die Lavoisier dafür geleitet hatten, welche Elemente man als existirend anzuerkennen habe, waren noch unerschüttert. Namentlich war — wenn auch Manches als dagegen sprechend und andere Deutung zulassend bereits bemerkt war — die Lehre Lavoisier's noch in Geltung, daß alle Säuren sauerstoffhaltig seien und in denjenigen Säuren, in welchen nicht ein Gehalt an mehreren anderen Elementen nachgewiesen werden könne, Ein Element — wenn es auch für sich nicht darstellbar sei — als das mit Sauerstoff vereinigte Radical der Säure angenommen werden müsse. Ein besonderes elementares Radical der Flußsäure, ein solches der Salzsäure wurde demgemäß auch angenommen; erst 1810 begann die Bestreitung des Sauerstoffgehaltes dieser Säuren, also erst nach

der Zeit, für welche das Dalton vorliegende Material einigermaßen zu übersehen uns jetzt von Wichtigkeit wäre, und keinen Antheil an der besseren Erkenntniß bezüglich der Constitution jener Säuren hat Dalton's in diesem Jahre geäußerte, auf die von ihm damals abgeleiteten Atomgewichte derselben basirte Vermuthung, beide Säuren möchten höhere Oxydationsstufen des Wasserstoffs als das Wasser sein. — Was für die Befestigung der Ansicht, daß die eigentlichen chemischen Verbindungen nach festen Proportionen zusammengesetzt sind, und an Vorarbeiten für die Erkenntniß der bei einzelnen Classen solcher Verbindungen statthabenden Regelmäßigkeiten in den Zusammensetzungsverhältnissen bis zu Dalton's Beschäftigung mit diesem Gegenstande geleistet war, habe ich schon in dem Vorhergehenden besprochen. — Aber ganz hauptsächlich war die Chemie bereichert worden durch Untersuchungen, welche die experimentale Erforschung einzelner Körper, ihres Verhaltens, ihrer Zusammensetzung zum Gegenstande hatten: für eine große Anzahl von Verbindungen, natürlich vorkommenden und künstlich darzustellenden, ist in jener Zeit jetzt noch Anerkanntes und jetzt noch zu Beachtendes gearbeitet worden. Vorzugsweise gehörten die Körper, deren Kenntniß damals erhebliche Förderung erfuhr, der Mineralchemie an, und die von früher her überkommene Präponderanz Dessen, was der unorganischen Chemie zugerechnet wurde, gegenüber der organischen Chemie fand für länger noch darin Befestigung, wie die Hülfsmittel der Wissenschaft für die Lösung der Aufgaben der ersteren Abtheilung in ausreichenderer Weise ausgebildet waren als für die der letzteren. — Eine vollständigere Aufzählung der in jener Zeit ausgeführten Arbeiten zu geben, wäre mit dem Plane des vorliegenden Buches nicht vereinbar; aber unterlassen möchte ich doch auch nicht, die hauptsächlichsten Resultate oder wenigstens die Richtung derselben anzudeuten, wie unvollkommen ein solcher Versuch auch ausfallen mag bei der Schwierigkeit, in der Auswahl des als besonders wichtig hier Anzuführenden die richtigen Grenzen einzuhalten.

Der Sauerstoff wurde noch, wie zu Lavoisier's Zeit,

unter den chemischen Elementen als das vornehmste betrachtet. Daß nicht er ausschließlich Verbrennungen bewirke, war zwar schon 1793 durch Beobachtungen dargethan worden, nach welchen auch sauerstofffreie Substanzen (Metalle und Schwefel z. B. nach den Versuchen Deiman's und der gleich zu nennenden anderen holländischen Chemiker) bei Abwesenheit von Sauerstoff durch ihre Vereinigung Feuererscheinung hervorbringen können, und in dem Anfange dieses Jahrhunderts durch bedeutende Chemiker, Berthollet z. B., anerkannt. Aber zu Allem, was die Untersuchung der Sauerstoffverbindungen als das Wichtigste in der Chemie hatte betrachten lassen, kam jetzt auch noch, wie gerade an die Erforschung dieser Verbindungen die Entscheidung der Frage bezüglich der Constanz chemischer Proportionen anlehnte und in ihr sich Material für weiter gehende Erkenntniß der diese Proportionen beherrschenden Regelmäßigkeiten vorbereitete.

Von einfacheren Verbindungen des Kohlenstoffs war das Kohlenoxyd durch Cruikshank's und durch Clément und Désormes' Untersuchungen seit 1800 seiner Zusammensetzung nach richtig erkannt. Von gasförmigen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff war das Sumpfgas zwar schon frühe beachtet, die Kenntniß seiner Zusammensetzung war jedoch während längerer Zeit ungenügend geblieben; das aus Weingeist mittelst Schwefelsäure dargestellte brennbare Gas hatten aber Deiman, Paets van Troostwijk, Bondt und Lauwerenburgh schon 1795 als nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltend erkannt, und von den Eigenschaften desselben namentlich auch die, mit Chlor eine ölige Verbindung (die mit Erinnerung an die eben genannten Forscher so lange als „Oel der holländischen Chemiker" bezeichnete) zu bilden, welche Eigenschaft dieses Gases dazu Veranlassung gegeben hat, es als das ölbildende zu benennen; welche Wichtigkeit der von Dalton 1804 ausgeführten Untersuchung dieser beiden Kohlenwasserstoffe für die Aufstellung der atomistischen Theorie zukam, wurde S. 294 erwähnt. Sonst war aber in der jetzt zu betrachtenden Zeit über Verbindungen

aus Kohlenstoff und Wasserstoff wenig Richtiges festgestellt; für weitaus die meisten der mit so einfacher Zusammensetzung begabten Körper war noch Nichts über diese bekannt, während man andererseits eine so einfache Zusammensetzung Körpern zuschrieb, welche auch Sauerstoff in sich enthalten: Lavoisier's analytische Resultate, welche ihn Baumöl und Wachs als nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltend hatten betrachten lassen, waren noch nicht berichtigt, und Dalton's Vermuthungen über die Zusammensetzung des wasserfreien Alkohols verirrten sich 1808 dahin, auch in diesem einen Kohlenwasserstoff zu sehen. — Welche Elemente neben Kohlenstoff in die Zusammensetzung der s. g. organischen Verbindungen eingehen, war im Allgemeinen durch Lavoisier richtig erkannt, aber daß doch noch die qualitative Zusammensetzung selbst wichtigerer organischer Verbindungen nur unsicher erforscht war, geht aus dem Vorstehenden hervor; und über die quantitative Zusammensetzung weitaus der meisten solchen Verbindungen wußte man Nichts, während man die der wenigen unrichtig annahm, für welche in dieser Richtung angestellte Versuche vorlagen. Zurückstehend waren auch, was die Entdeckung wichtiger eigenthümlicher Substanzen betraf, die Leistungen auf dem Felde der organischen Chemie; der reichen Ernbte gegenüber, welche Scheele hier gehalten hatte (vgl. S. 80 f.), erscheint das durch Andere in der nächstfolgenden Zeit Gefundene als dürftigere Aehrenlese. Wohl haben wir uns daran zu erinnern, daß in jener Zeit wichtige organische Verbindungen zuerst rein dargestellt oder überhaupt zuerst bekannt wurden — z. B. der wasserfreie Alkohol durch Lowitz 1796, der Harnstoff durch Fourcroy und Vauquelin 1799, knallsaure Salze durch E. Howard 1800 und Brugnatelli 1802 —, daß man damals lernte, außer verschiedenen organischen Säuren auch andere unter sich ähnliche organische Substanzen, zuerst oder doch mit größerer Sicherheit als früher, zu unterscheiden — ich erinnere daran, daß Lowitz 1792 und Proust 1802 den Traubenzucker von dem Rohrzucker, außerdem auch Lowitz 1792 und Deyeux 1799 den Schleim-

zucker als eine besondere Zuckerart unterschieden —, und daß die chemische Geschichte früher bereits bekannt gewesener Substanzen erheblich erweitert wurde; aber länger bei Einzelangaben hierüber zu verweilen liegt kein genügender Grund vor. — Ueber die Beziehungen verschiedenartiger organischer Substanzen unter einander war wenig erkannt. Anzuerkennen ist, wie Lavoisier's Theorie der geistigen Gährung des Zuckers trotz der mangelhaften Ermittelung der Zusammensetzung der dabei in Betracht kommenden Substanzen schon der Wahrheit sich näherte, aber auch daran zu denken, daß die während der jetzt zu betrachtenden Zeit ausgeführten Untersuchungen über den Alkohol und den Aether nicht einmal zu der Feststellung der bereits früher (vgl. S. 100) geahnt gewesenen Wahrheit führten, daß der letztere aus dem ersteren in Folge des Austretens von Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser entsteht.

Von den zahlreichen Oxydationsstufen des Schwefels und deren Verbindungen, welche später so viele Chemiker beschäftigt haben, waren nur die zwei früher bereits unterschiedenen Säuren: die schweflige Säure und die Schwefelsäure, und die Salze derselben damals schon in der Art betrachtet, welche dann so lange die geltende geblieben ist; aber für die Bekanntschaft mit den nachher als unterschwefligsaure Salze bezeichneten Verbindungen waren namentlich durch Vauquelin 1800 auch schon erhebliche Anhaltspunkte gewonnen. Für die von Lampadius 1796 zuerst erhaltene, jetzt als Schwefelkohlenstoff bezeichnete Flüssigkeit führten die von diesem Chemiker 1803 und die von A. Berthollet 1807 angestellten Untersuchungen zu der Ansicht, dieselbe bestehe aus Schwefel und Wasserstoff, und erst später erhielt das Resultat der von Clément und Désormes 1802 ausgeführten Versuche, welche Schwefel und Kohlenstoff als die Bestandtheile ergaben, Bestätigung und Anerkennung. Für viele Schwefelmetalle war das chemische Wissen gegen früher erheblich erweitert; hier mag nur daran erinnert werden, wie Proust auch auf die Untersuchung von Schwefelmetallen seine Erkenntniß der bestimmten resp. sprungweise sich ändernden Zusammen-

setzungsverhältnisse der chemischen Verbindungen stützte (vgl. S. 226 ff.), und daß derselbe Forscher im Anfange dieses Jahrhunderts für mehrere Schwefelmetalle die Abwesenheit des damals darin noch angenommenen Sauerstoffs darthat, allerdings für einzelne noch an demselben Irrthum festhaltend, welchen er für andere berichtigte. — Die Existenz einer Säure des Phosphors, welche sauerstoffärmer als die Phosphorsäure ist, hatte schon Lavoisier angenommen, aber auch Fourcroy und Vauquelin's über die erstere Säure 1797 ausgeführte Untersuchung lehrte die phosphorige Säure und ihre Verbindungen noch nicht im reinen Zustande kennen. Phosphorwasserstoff wurde als selbstentzündliches Gas bereits 1783 durch Gengembre und 1784 durch Kirwan, als nicht selbstentzündliches 1790 durch Pelletier dargestellt, und die Zusammensetzung dieser Verbindung war bereits im Anfange unseres Jahrhunderts richtig beurtheilt. Die Kenntniß der Phosphormetalle erweiterte der letztgenannte Chemiker von 1788 an. — Die Salzsäure wurde, wie S. 301 noch einmal zu erinnern war, als die Sauerstoffverbindung eines für sich nicht darstellbaren Radicals betrachtet (welche Behauptungen und Vorstellungen bezüglich des letzteren geäußert wurden, ohne aber erheblichen Einfluß auszuüben, kann ich hier nicht besprechen); daß der später als Chlor benannte Körper eine an Sauerstoff noch reichere Verbindung desselben Radicals und als oxydirte Salzsäure zu bezeichnen sei, schienen Berthollet's 1785 und 1786 ausgeführte Untersuchungen festzustellen; die letzteren führten auch zu der Entdeckung der Salze einer noch mehr Sauerstoff enthaltenden Säure: der damals als überoxydirte Salzsäure bezeichneten Chlorsäure, welche Salze dann von Chenevix, 1802, genauer untersucht wurden (dabei wurden auch bereits einzelne Wahrnehmungen gemacht, welche niedrigere Oxydationsstufen des Chlors betreffen und später erst bessere Deutung fanden). Daran, daß das salzsaure Gas eine Sauerstoffverbindung sei, hielt man auch noch fest, als W. Henry 1800 fand, daß aus dem getrockneten, über Quecksilber abgesperrten Gas bei der

Einwirkung electrischer Funken Wasserstoff frei wird; die Ansicht wurde jetzt ausgesprochen und geglaubt, daß auch das sorgfältigst getrocknete salzsaure Gas noch eine gewisse Menge Wasser chemisch gebunden enthalte. Die weitere Verfolgung der Frage über die Beziehung zwischen der Salzsäure und dem Chlor und über die Constitution dieser beiden Körper und der von ihnen sich ableitenden Substanzen brachte Umgestaltung allgemeiner chemischer Lehren von großer Wichtigkeit; aber es geschah Dies erst nach der Zeit, für welche ich hier eine flüchtige Betrachtung Dessen versuche, was als hauptsächlichster Zuwachs zu dem früher bereits erlangten chemischen Wissen hinzukam.

Sehr kurz muß ich mich bezüglich der Resultate fassen, welche in dieser Zeit für metallische Substanzen und Verbindungen derselben gewonnen worden sind. An die Erkenntniß der Metalle der Alkalien und Erden habe ich bereits S. 211 f. und 301 erinnert; daß die ätzenden fixen Alkalien glühend geschmolzen, in dem Zustande in welchem sie bis dahin als wasserfreie betrachtet worden waren, noch Wasser enthalten, fanden Darcet und Berthollet 1808. Gerade nur unter Verweisung auf Das, was S. 212 f. über die Auffindung eigenthümlicher Erden und neuer Metalle innerhalb jener Zeit gesagt wurde, kann ich darauf hindeuten, welche Zahl von Verbindungen dieser jetzt zuerst unterschiedenen Substanzen in dem Nachweise der Eigenthümlichkeit derselben durch die Entdecker und durch Andere, deren Arbeiten denen der Ersteren sich anschlossen, bekannt wurde; eine gedrängtere Angabe von Einzelnheiten würde hier noch ungenügender sein, als das in dem Vorhergehenden für andere Verbindungen Gegebene, und eine ausführlichere würde in hier unzulässiger Weise umfangreich werden. Nicht anders ist es, was die Arbeiten über Verbindungen länger schon bekannter Metalle, und namentlich des Antimons, des Zinns, des Blei's, des Eisens, des Kobalts, des Nickels, des Kupfers, des Quecksilbers, des Goldes in jener Zeit betrifft. Manches auf Verbindungen dieser Metalle Bezügliche ist bereits im Vorhergehenden in Erinnerung gebracht worden, da wo von

den anderen Bestandtheilen derselben die Rede war oder der Untersuchungen gedacht wurde, an welche sich die Aufstellung oder Vertheidigung allgemeinerer Ansichten knüpfte; weniger lehrreich wäre für unsere Betrachtung die Aufzählung der Chemiker, welche sich mit der Darstellung der Verbindungen dieser Metalle, mit der Unterscheidung solcher, die aus den nämlichen Elementen bestehen, und mit Versuchen zur Feststellung der Zusammensetzung dieser Verbindungen gegen das Ende des vorhergehenden und in den ersten Jahren unseres Jahrhunderts beschäftigten, und in dieser Aufzählung würden einzelne Namen häufig wiederkehren: vor allen der Name des unermüdlichen Proust, dann aber auch die Namen Pelletier, Bucholz, Thénard und andere. Ich versuche nicht, die Arbeiten, welche jene Metalle betreffen, in einer vollständigeren Liste zusammenzustellen oder auf sie, wo ihrer bereits in dem Vorhergehenden gedacht ist, hier noch einmal zu verweisen. Und für unseren Zweck muß ich es auch dabei bewenden lassen, bezüglich des Vorschreitens der Kenntniß des Platins und seiner Verbindungen zu dieser Zeit an die S. 213 gemachten Angaben über die Entdeckung solcher Metalle, welche das Platin begleiten, zu erinnern; wiederum war auch hier der Nachweis der Eigenthümlichkeit jedes neu aufgefundenen Metalles auf besserer Erkenntniß des Verhaltens und der Verbindungen dieses Metalles und der schon vorher bekannten, von welchen es zu unterscheiden war, beruhend.

Lückenhaft und ungleichmäßig ist dieser Rückblick auf die Arbeiten, welche in der Zeit nach Lavoisier bis gegen das Ende des ersten Decenniums unseres Jahrhunderts der Erweiterung der Chemie zu Gute kamen, und Einzelnes, was größeren Einfluß auf die Ausbildung allgemeinerer chemischer Lehren ausübte, wird von uns später noch in etwas eingehenderer Berichterstattung in Betracht zu ziehen sein. Aber selbst so, wie er hier versucht werden konnte, zeigt uns dieser Rückblick doch einigermaßen, nach wie vielerlei Richtungen hin das chemische Wissen damals Vervollständigungen und Berichtigungen erhielt:

vor Allem auf dem Gebiete der unorganischen Chemie. Was die auf Mineralien bezüglichen Untersuchungen, deren vorzüglichster ich bereits S. 223 f. erwähnt habe, was die auf abgeschiedene oder künstlich dargestellte Substanzen gerichteten über das Verhalten der Körper und die Zusammensetzung von Verbindungen ergeben hatten, wurde auch schon in, für ihre Zeit recht guten Lehrbüchern zusammengefaßt, welche wiederum hier nicht einzeln zu nennen sind.

Weniger genügend war die systematische Bearbeitung der chemischen Analyse vorgeschritten, und auf die Einzeluntersuchungen bedeutender Analytiker war Der, welcher in dieser Richtung des experimentalen Forschens sich mit Benutzung des bereits Gearbeiteten weiter ausbilden wollte, hingewiesen. Aber die Resultate auch solcher Chemiker, welche großen Ruf als Analytiker besaßen und dieselbe Aufgabe bearbeiteten, paßten oft nur wenig zusammen. Die Anwendung jeder anderen theoretischen Controle, als der, daß die Summe der für die Bestandtheile einer Verbindung gefundenen Gewichte dem der letzteren entsprechen müsse, war den Analytikern jener Zeit fremd, und auch diese Controle war in der großen Zahl von Fällen nicht anwendbar, in welchen die Menge eines Bestandtheiles nicht direct ermittelt sondern nur aus der Differenz erschlossen wurde; selbst was Richter von 1791 an für die Controle der bezüglich der Zusammensetzung der neutralen Salze erhaltenen Bestimmungen erkannt, was er 1795 (vgl. S. 262) als einen wahren Probirstein für solche Bestimmungen den Chemikern dargeboten hatte, fand bei Diesen so wenig Beachtung, wie wir aus dem früher (S. 267 ff.) Berichteten zu ersehen hatten. Neue Analysen vorher schon untersuchter Verbindungen wurden jetzt mit größerer Sorgfalt ausgeführt und ergaben genauere Resultate als die älteren, aber auch Resultate, welche von denen Richter's oft beträchtlich abwichen; meistens war die Ableitung des Zusammensetzungsverhältnisses einer Verbindung, auch eines Neutralsalzes, ausschließlich auf die Untersuchung der einzelnen Verbindung beschränkt, nicht durch die Vergleichung mit den für andere

Verbindungen erhaltenen Resultaten controlirt, und selten nur begegnen wir in jener Zeit einer Benutzung des für die Feststellung der Zusammensetzung neutraler Salze von Richter empfohlenen Prüfungsprincips*). Den Belegen für die von Richter angegebenen Gesetzmäßigkeiten konnte man bald selbst den Vorwurf machen, daß sie nicht die richtige Zusammensetzung der betreffenden Verbindungen angeben.

Die Gesetzmäßigkeiten, welche Dalton in der Aufstellung seiner atomistischen Theorie aussprach, stützten sich zunächst nur auf verhältnißmäßig wenige Verbindungen, deren Zusammensetzung etwas sicherer erforscht war, und hier waren auch die Beziehungen zwischen den Zusammensetzungen gewisser Verbindungen richtiger ersehen, als die Zusammensetzungen der letzeren, einzeln genommen, festgestellt waren; es gehörte Dalton's umfassender, auf das Ganze seiner Theorie und der Consequenzen aus ihr gerichteter und bei Vergleichung der letzteren mit den vorliegenden experimentalen Bestimmungen nicht etwa durch Glauben an große Genauigkeit der letzteren befangener Blick dazu, zu ersehen, was wir noch als die Zusammensetzung der eigentlichen chemischen Verbindungen beherrschend anerkennen. Daß die Bestandtheile solcher Verbindungen immer im Verhältnisse bestimmter Gewichte oder einfacher Multipla derselben zusammengefügt sind, sprach Dalton, wie ich schon früher hervorgehoben habe, als etwas aus seiner atomistischen Theorie Folgendes aus, daran die Erörterung knüpfend, daß das von ihm und Anderen über die Zusammensetzung der Verbindungen Gefundene diese Folgerung als zutreffend nachweise oder doch mit ihr verträglich sei. Welche Genauigkeit diesen experimentalen

*) Wie z. B. in V. Rose's 1805 (Gehlen's neues allgemeines Journal der Chemie, VI. Band, S. 22) veröffentlichter Untersuchung über das Bestandtheilsverhältniß der salzsauren Neutralsalze, wo die Zuverlässigkeit der für salzsauren Baryt, schwefelsaures Natron, salzsaures Natron und schwefelsauren Baryt gefundenen Zusammensetzungsverhältnisse auch daran gezeigt wurde, daß dieselben der Fortdauer der Neutralität bei der Umsetzung der beiden ersten Salze zu den beiden letzten entsprechen.

Daten zukam, läßt sich mindestens einigermaßen durch Betrachtung der von ihm den Elementen beigelegten Atomgewichte und der für die Verbindungen angenommenen atomistischen Formeln (vgl. S. 299, Anmerk.) beurtheilen. Und da finden wir es wohl begreiflich, weßhalb Dalton den Weg der Deduction und nicht den der Induction bei der Darlegung Dessen einschlug, was für die quantitative Zusammensetzung der Körper als Gesetz gelte und sich in gewissen Regelmäßigkeiten zu erkennen gebe; die Zusammensetzungsverhältnisse der größeren Zahl von Verbindungen waren zu wenig genau ermittelt, als daß von ihnen aus mit einiger Sicherheit die Regelmäßigkeiten hätten nachgewiesen werden können, die als allgemein gültige festzustellen gewesen wären, um an der Existenz der sie zusammenfassenden, durch Dalton's Theorie ausgesprochenen Gesetzmäßigkeit keinen Zweifel zu lassen. Eine Kritik der Dalton'schen Lehre, welche für eine Reihe von Verbindungen die von bedeutenden Chemikern gefundenen Zusammensetzungsverhältnisse als die wirklich statthabenden angenommen hätte und von ihnen ausgegangen wäre, hätte die Consequenzen aus jener Lehre als häufig nicht zutreffend mit mindestens eben so viel Berechtigung nachweisen können, als die war, mit welcher Dalton 1810 das Gesetz Gay-Lussac's bezüglich der Verbindung der Gase nach einfachen Volumverhältnissen als ein erfahrungsgemäß nicht statthabendes zurückweisen zu sollen glaubte. — Dafür, daß das Gesetz der festen Proportionen, so wie es in Dalton's Theorie enthalten war, als ein unzweifelhaftes und für alle weiteren Untersuchungen über die quantitative Zusammensetzung der chemischen Verbindungen maßgebendes anerkannt werde, war es nothwendig, daß es auch durch inductive Beweisführung als ein überall, wo die Zusammensetzung sich genau ermitteln läßt, scharf gültiges nachgewiesen werde. Das Letztere gethan zu haben, ist unter den zahlreichen großen Leistungen Berzelius' wohl die hervorragendste.

Während langer Zeit und nach vielfachen Richtungen ist

J. J. Berzelius (1779—1848) für die Chemie mit größtem Erfolge thätig gewesen. An seinen Namen knüpft sich nicht, wie an den seines Vorgängers Lavoisier, die Erinnerung an den Umsturz eines vorher herrschend gewesenen Systemes und den Aufbau eines neuen, und nicht einmal wie an den seines Zeitgenossen H. Davy, dessen Einfluß auf die Ansichten über die Zusammensetzung der Säuren und der Salze uns später beschäftigen wird, die Erinnerung an die Widerlegung gewisser Lehren, welche als fundamentale betrachtet waren, in dem Sinne des Nachweises, daß sie keineswegs allgemein gültige seien. Wohl aber knüpft sich an den Namen Berzelius' die Erinnerung, wie dieser große Forscher in ruhigem Anschluß an das vorher schon in der Chemie für wahr Gehaltene dieses Gebiet des Wissens nach jeder Seite hin erweiterte und überall vervollständigte und befestigte; wie er selbstständig, und mit größerer Schärfe und in weiterem Umfang als irgend einer seiner Zeitgenossen die Beweisführung für wichtigste allgemeine Lehren unserer Wissenschaft gab; wie er das empirisch Erkannte vollständig und geordnet zusammenzufassen und durch theoretische Vorstellungen zu verknüpfen wußte, welche als den Anforderungen der damaligen Zeit entsprechend von den Meisten anerkannt wurden. In den verschiedensten Partien der Chemie hat er sich durch experimentale Arbeiten ausgezeichnet, welche die Geschichte dieser Wissenschaft immer als Hauptstufen der aufsteigenden Erkenntniß abgebend betrachten wird. Unvergessen wird bleiben, was er für die Ausbildung der Analyse unorganischer Körper gethan hat: in der Einführung vervollkommneter Verfahren wie in der Erzielung genauerer Resultate, auch in der Auffindung bis dahin übersehener unzerlegbarer Substanzen, wie denn an ihn schon S. 212 f. bei den Angaben über die Entdeckung des Ceriums, des Thoriums und des Selens zu erinnern war; unvergessen, wie viele Verbindungen durch ihn zuerst oder besser bekannt geworden sind: so z. B. durch seine Untersuchungen über das Selen (1818), über die Verbindungen, welche man als geschwefelte Alkalien bezeichnet

hatte, (1821) und über die s. g. Schwefelsalze (1825 u. 1826), über Fluorverbindungen (1823 u. 1824), welche ihm auch Mittel abgaben, mehrere bis dahin nicht für sich dargestellte Elemente zu isoliren, über das Platin und die es begleitenden Metalle (1828), über das Vanadium (1830), über das Tellur (1831—1833), der Menge der anderen hierhergehörigen Arbeiten nicht zu gedenken. Eine große Zahl von Mineralien hat er, und viele zuerst genauer, analysirt, und in seiner Arbeit über die Meteorsteine (1834) die Bestandtheile derselben besser kennen gelehrt, als Dies vorher der Fall war. Wie weit abstehend ihrem Gegenstande nach waren diese Untersuchungen von denen aus dem Bereiche der Thierchemie, mit welchen Berzelius sich schon frühe beschäftigte und denen er noch später wiederholt einen Theil seiner Arbeitskraft zuwendete; wie verschieden wiederum sind die Untersuchungen, welche die Kenntniß der Zusammensetzung und des Verhaltens bestimmter organischer Verbindungen zur Aufgabe hatten, und die von ihm gemeinsam mit Hisinger 1803 veröffentlichte Arbeit über die Wirkung der electrischen Säule auf Salzlösungen, durch welche sein Name zuerst den Naturforschern bekannt wurde. Einzelne unter den mannigfaltigen Untersuchungen Berzelius', deren vollständigere Aufzählung hier nicht gegeben werden kann, sind in dem Folgenden eingehender zu besprechen. Hier aber ist im Allgemeinen darauf hinzuweisen, wie er mit der Ausführung so zahlreicher experimentaler Arbeiten die Erfassung und Vertretung theoretischer Ansichten in einer Weise verband, welche während längerer Zeit seine Autorität auch in dieser Richtung fast allgemein anerkannt sein ließ, während später die Zulässigkeit eines großen Theiles dieser Ansichten bestritten wurde.

Berzelius' theoretische Ansichten schlossen sich, namentlich auch was die näheren Bestandtheile in complicirter zusammengesetzten Verbindungen betraf, zunächst an die vorher schon in Geltung gewesenen an, und als eine Vervollständigung dieser Lehren über die Zusammensetzung der Körper erschien, was er bezüglich der letzteren feststellte und als der atomistischen Theorie

entsprechend nachwies, und als eine weiter gehende theoretische Begründung dieser Lehren, was er in der electrochemischen Theorie zu finden und zu geben glaubte. Ein innerer Zusammenhang war für alle theoretischen Lehren Berzelius' vorhanden, und wie diese in der Zeit, wo er der Höhe seines Einflusses auf die Chemie zustrebte, — in dem zweiten Decennium dieses Jahrhunderts — allem thatsächlich Festgestellten in dieser Wissenschaft entsprachen, konnten sie als der letzteren für die damals erreichte Entwickelung derselben genügend betrachtet werden. Berzelius hielt es für nothwendig, daß eine theoretische Ansicht eine allgemein gültige sei: für solche Verbindungen z. B., welche ihrer Bildung und ihrem Verhalten nach Aehnlichkeit zeigen, diejenige Ansicht bezüglich der Zusammensetzung derselben festzuhalten sei, welche diese Verbindungen als analog zusammengesetzte oder die Gleichartigkeit ihres Verhaltens als auf etwas Gemeinsamem in der Zusammensetzung Beruhendes auffaßt. Er hat dieses Prinzip sehr festgehalten, auch nachdem er in Einzelfällen — der Lehre von den Säuren und den Salzen z. B. — zu der Einsicht gekommen war, es lasse sich nicht so durchgreifend aufrecht halten, wie er es lange, länger als fast alle anderen Chemiker, zu thun versucht hatte. Die Einheit in der Theorie der Chemie stand ihm sehr hoch, und diese betrachtete er als gewahrt durch das Beharren bei den Ansichten, welche sich ihm als die wahrscheinlichsten ergeben halten. Bei der Aufstellung theoretischer Ansichten war Berzelius oft ganz Dessen sich bewußt gewesen, was sie noch Unsicheres haben: bei Keinem mehr, als gerade bei ihm, hat dann sich bewährt, was er selbst ausgesprochen hat*): daß die Gewohnheit oft zu der vollkommensten Ueberzeugung von der Richtigkeit einer solchen Ansicht führe, die Schwächen derselben übersehen lasse, und unfähig mache, das gegen sie Sprechende

*) Schon 1818 — mit Bezugnahme darauf, wie hartnäckig die Anhänger der Phlogistontheorie an dieser festhielten und sich gegen die Annahme des Lavoisier'schen Systemes sträubten — in seinem Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen.

anzuerkennen. Aber für Keinen auch war dazu stärkere Veranlassung gegeben, von ihm aufgestellte Ansichten als mehr und mehr sich befestigende zu betrachten, als für Berzelius: danach nicht nur, wie sie noch mit späteren Erweiterungen des chemischen Wissens in Einklang standen oder diese ihnen entsprechende Auslegung zuzulassen schienen, sondern auch danach, wie diesen Ansichten die Zustimmung der Meisten während längerer Zeit zu Theil geworden ist. Was etwa einer solchen Ansicht an Begründung mangelte, schien ersetzt durch die Consequenz, mit welcher sie in Anwendung gebracht wurde, und dadurch, wie ausreichend sie sich für allgemeinere Auffassung des Thatsächlichen erwies; und gefördert wurde noch die Annahme der von Berzelius sich ausgebildeten theoretischen Vorstellungen dadurch, welche Fülle neuer Thatsachen und wichtiger Entdeckungen er in der diesen Vorstellungen entsprechenden Ausdrucksweise, der Richtigkeit derselben gleichsam weitere Bestätigungen gewährend, im Verlaufe von Jahrzehenden mitzutheilen hatte. Die Autorität seiner Ansichten war eine anerkannte, so lange in der Chemie diejenigen Theile derselben die ausgebildetsten waren, an deren besserer Erkenntniß er selbstthätig durch praktische Arbeiten mitgewirkt hatte, und so lange die Untersuchungen Anderer großentheils nur Fortsetzungen seiner eigenen waren. Aber später wurden von Anderen einzelne Gebiete des chemischen Wissens nach neuen Richtungen hin erforscht und Resultate gewonnen, in welche sich so hineinzudenken wie vorher selbst ihn seine ausgebreitete Erfahrung nicht mehr immer befähigte, und seine Bestrebungen, die neuen Ergebnisse den von ihm früher aufgestellten Ansichten gemäß oder in consequenter Ausbildung der letzteren zu deuten, und mit besserer Sachkenntniß zu deuten als die Forscher, welchen jene Resultate verdankt wurden, konnten nicht mehr solche Zustimmung finden und so maßgebend sein, wie Dies vorher der Fall gewesen war. Berzelius, welcher noch gegen das Ende seiner Thätigkeit hin sich über die Unsicherheit theoretischer Ansichten und die Gefahr, weniger sichere Ansichten als die richti=

entsprechend nachwies, und als eine weiter gehende theo
Begründung dieser Lehren, was er in der electroch
Theorie zu finden und zu geben glaubte. Ein innerer
menhang war für alle theoretischen Lehren Berzeliu
handen, und wie diese in der Zeit, wo er der Höhe se
flusses auf die Chemie zustrebte, — in dem zweiten
dieses Jahrhunderts — allem thatsächlich Festgestellt
Wissenschaft entsprachen, konnten sie als der letzt
damals erreichte Entwickelung derselben genüge
werden. Berzelius hielt es für nothwendig, d
retische Ansicht eine allgemein gültige sei: für so
ungen z. B., welche ihrer Bildung und ihrem
Aehnlichkeit zeigen, diejenige Ansicht bezüglich
setzung derselben festzuhalten sei, welche diese V
analog zusammengesetzte oder die Gleichartigkei
tens als auf etwas Gemeinsamem in der Zus
ruhendes auffaßt. Er hat dieses Prinzip sehr
nachdem er in Einzelfällen — der Lehre vo
den Salzen z. B. — zu der Einsicht gekom
sich nicht so durchgreifend aufrecht halten,
länger als fast alle anderen Chemiker, zu
Die Einheit in der Theorie der Chemie
und diese betrachtete er als gewahrt du
den Ansichten, welche sich ihm als die wa
halten. Bei der Aufstellung theoretische
zelius oft ganz Dessen sich bewußt g
Unsicheres haben: bei Keinem mehr, a
dann sich bewährt, was er selbst aus
Gewohnheit oft zu der vollkommenste
Richtigkeit einer solchen Ansicht führe
übersehen lasse, und unfähig mache,

*) Schon 1818 — mit Bezugnahme
hänger der Phlogistontheorie an dieser f
nahme des Lavoisier'schen Systemes
über die Theorie der chemischen Propor

l=
em
aft=
der
Lehre
und zu=
ran hat.
gegen, daß
hätte gelten
chen Theorie
asse hat Ber=
s sie die Dal=
bt hätten, doch
e Anregung fan=
Sätzen neue und
us selbst angab *),
die chemischen Pro=
07 beschäftigt. Bei
gebendes Lehrbuch der
r verbreiteten Schriften
und mit Erstaunen er=
unbenutzt gebliebenen Re=
Zusammensetzung der Salze
durch ein anderes zu ver=
rsicht dieser Resultate gab er
buches (1808), aber der Vor=
ei Reihen von Salzen zu ana=

Theorie der chemischen Proportionen
on 1820) und später noch in seinem
im V. Band der dritten Auflage, S. 24).

lysiren: eine der aus einer Säure mit den verschiedenen Basen und eine der aus einer Base mit den verschiedenen Säuren gebildeten Salze, deren Zusammensetzung die aller von diesen Basen und Säuren sonst noch gebildeten Salze auf Grund des von Richter Gefundenen indirect ableiten lasse. Während der Ausführung dieses Vorsatzes wurden Davy's Versuche über die Reduction der fixen Alkalien, und daß die letzteren Metalloxyde seien, bekannt, und Berzelius selbst fand 1808, daß wässeriges Ammoniak mit Quecksilber als dem electronegativen Polende einer galvanischen Säule in Berührung einen metallartigen Körper giebt, welchen er als durch Reduction des Ammoniaks entstanden betrachtete. Die direct nicht ausführbare Bestimmung des in dem Ammoniak angenommenen Sauerstoffgehaltes erschien ihm als indirect möglich; d. h. unter Benutzung des von Richter (S. 265) gefundenen Resultates, daß in den verschiedenen neutralen Metallsalzen derselben Säure auf die nämliche Quantität der letzteren eine constante Menge Sauerstoff neben ungleichen Mengen der verschiedenen Metalle in den Basen komme. Auch in dieser Richtung setzte er jetzt seine Untersuchungen über die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen fort; dann wurde er, wie er weiter mittheilt, mit Dalton's Ansichten über die multiplen Proportionen bekannt, für welche er in den Resultaten der bereits von ihm ausgeführten Analysen eine solche Bestätigung fand, daß ihn Dies veranlaßte, auch in dieser Richtung seine Untersuchung weiter auszudehnen. So vergrößerte sich der Umfang der Arbeit, welche er bezüglich der Zusammensetzung chemischer Verbindungen und der hier sich zeigenden Regelmäßigkeiten unternommen hatte, mehr und mehr, und er umfaßte schließlich die verschiedenartigsten Verbindungen in einer Ausdehnung, von welcher Berzelius nach seinem eigenen Ausspruch bei dem Beginne seiner experimentalen Untersuchungen auch nicht entfernt eine Vorstellung gehabt hatte. Er selbst hat es hervorgehoben, daß seine Versuche anfangs ganz andere Resultate ergaben, als er erwarten zu sollen glaubte; daß er dann bei Wiederholung der Versuche

und durch Abänderung der dabei befolgten Methoden vorher begangene Irrthümer entdeckte und mit Hülfe besserer Verfahren eine größere Uebereinstimmung zwischen den Resultaten der Analysen und den theoretischen Berechnungen erhielt; daß die Vergleichung dieser Ergebnisse ihn stufenweise zu neuen Ansichten führte, welche wiederum experimentale Beweisführung nöthig machten, und daß auf diese Art seine Forschung an Umfang und Wichtigkeit zugenommen habe.

Charakteristisch ist in der That, wie im Gegensatze*) zu Dalton's Darlegung des von ihm über die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen Gefundenen: wo von dem Allgemeinen aus zu dem Besonderen übergegangen wurde, bei Berzelius die Untersuchung enger abgegrenzter Gegenstände den Ausgangspunkt darbot und die zunächst gewonnene Erkenntniß von Regelmäßigkeiten mehr und mehr erweiternd schließlich zu ganz allgemeinen Lehren gelangen ließ: zu so umfassenden und wichtigen, daß man — einmal mehr die Zeit, von welcher an die Chemie wirklich wissenschaftlich bearbeitet worden sei, weiter vorrückend — behaupten zu können geglaubt hat**), erst seit der Feststellung dieser Lehren durch Berzelius sei die Chemie zu den exacten Wissenschaften zu rechnen gewesen. — Gehen wir darauf aus, einen Ueberblick zu gewinnen, in welcher Weise diese seine Forschungen vorschritten, deren Resultate er von 1810 an***) durch einzelne Abhandlungen den

*) Diesen Gegensatz hat Berzelius selbst 1815 (Thomson's Annals of Philosophy, Vol. V, p. 122) hervorgehoben.

**) So H. Rose in seiner Gedächtnißrede auf Berzelius (Abhandlungen der K. Akademie der Wissenschaften zu Berlin aus dem Jahre 1851, S. XXVIII).

***) 1810 machte Berzelius (Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XXXV, S. 274; Schweigger's Journal für Chemie und Physik, Bd. I, S. 257) die ersten vorgängigen Mittheilungen darüber, daß die verschiedenen Mengen Sauerstoff, welche sich mit derselben Quantität eines Metalles oder Schwefel vereinigen, unter sich in einfachen Verhältnissen stehen, daß für die Verbindungen des Schwefels mit Metallen Dasselbe gelte, und daß zwischen den Mengen Schwefel und Sauerstoff, welche sich

lysiren: eine der aus einer Säure mit den verschiedenen Basen und eine der aus einer Base mit den verschiedenen Säuren gebildeten Salze, deren Zusammensetzung die aller von diesen Basen und Säuren sonst noch gebildeten Salze auf Grund des von Richter Gefundenen indirect ableiten lasse. Während der Ausführung dieses Vorsatzes wurden Davy's Versuche über die Reduction der fixen Alkalien, und daß die letzteren Metalloxyde seien, bekannt, und Berzelius selbst fand 1808, daß wässeriges Ammoniak mit Quecksilber als dem electronegativen Polende einer galvanischen Säule in Berührung einen metallartigen Körper giebt, welchen er als durch Reduction des Ammoniaks entstanden betrachtete. Die direct nicht ausführbare Bestimmung des in dem Ammoniak angenommenen Sauerstoffgehaltes erschien ihm als indirect möglich; d. h. unter Benutzung des von Richter (S. 265) gefundenen Resultates, daß in den verschiedenen neutralen Metallsalzen derselben Säure auf die nämliche Quantität der letzteren eine constante Menge Sauerstoff neben ungleichen Mengen der verschiedenen Metalle in den Basen komme. Auch in dieser Richtung setzte er jetzt seine Untersuchungen über die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen fort; dann wurde er, wie er weiter mittheilt, mit Dalton's Ansichten über die multiplen Proportionen bekannt, für welche er in den Resultaten der bereits von ihm ausgeführten Analysen eine solche Bestätigung fand, daß ihn Dies veranlaßte, auch in dieser Richtung seine Untersuchung weiter auszudehnen. So vergrößerte sich der Umfang der Arbeit, welche er bezüglich der Zusammensetzung chemischer Verbindungen und der hier sich zeigenden Regelmäßigkeiten unternommen hatte, mehr und mehr, und er umfaßte schließlich die verschiedenartigsten Verbindungen in einer Ausdehnung, von welcher Berzelius nach seinem eigenen Ausspruch bei dem Beginne seiner experimentalen Untersuchungen auch nicht entfernt eine Vorstellung gehabt hatte. Er selbst hat es hervorgehoben, daß seine Versuche anfangs ganz andere Resultate ergaben, als er erwarten zu sollen glaubte; daß er dann bei Wiederholung der Versuche

haben, ausgingen von Voraussetzungen über die chemische Natur gewisser Verbindungen, welche später als unrichtige nachgewiesen worden sind: von den Voraussetzungen, daß das Ammoniak selbst sauerstoffhaltig sei und daß in den s. g. salzsauren Salzen (Chlormetallen) sauerstoffhaltige Basen mit sauerstoffhaltiger Säure vereinigt seien. Berzelius erinnerte hier daran, daß jener, den Sauerstoffgehalt der Basen in neutralen Salzen betreffende Satz schon 1796 durch Richter gefunden worden sei, dessen Zahlenbestimmungen zwar beinahe ohne Ausnahme unrichtig seien, dessen Berechnungen indessen doch vielleicht mehr Wahrheit enthalten, als man gewöhnlich glaube. Jene Constanz des Sauerstoffgehaltes in den Basen habe sich außer für salzsaure Salze auch für schwefelsaure bestätigt, aber nur bei Benutzung einzelner unter den damals vorliegenden Analysen und ohne daß die in beiden Reihen von Salzen erhaltenen Resultate unter einander in Uebereinstimmung gewesen wären. Weiter habe er gefunden, daß in den basischen salzsauren Salzen des Blei's und des Kupfers die Säure mit viermal so viel Base vereinigt sei, als in den neutralen. Während der weiteren Erforschung, auf was Dies beruhe, sei er mit Wollaston's Versuchen über die Verhältnisse, nach welchen sich Basen und Säuren zu neutralen und sauren Salzen vereinigen, bekannt geworden: Versuchen, welche mit Dalton's Hypothese in Beziehung stehen und sie zu bestätigen scheinen, daß bei Verbindung der Körper nach verschiedenen Verhältnissen die Mengen des einen, welche auf dieselbe Menge des anderen kommen, sich unter einander wie 1 : 2 : 3 : 4 u. s. w. verhalten. Dalton's Hypothese verspreche für die Verwandtschaftslehre ein solches Licht zu verbreiten, daß ihre Bestätigung als der größte Fortschritt anzusehen sei, welchen die Chemie als Wissenschaft zu ihrer Vervollkommnung je gethan habe. Unbekannt damit, wie Dalton seine Ansicht weiter ausgeführt und durch welche Versuche Dieser sie begründet habe, könne er nicht beurtheilen, ob seine eigenen Versuche die Dalton'sche Hypothese in ihrer ganzen Ausdehnung bestätigen oder sie mehr oder weniger mo-

Chemikern mitgetheilt hat, bis zu dem Abschlusse derselben, zu welchem er zunächst 1818 in seinem „Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen" kam.

Seinen „Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandtheile der unorganischen Natur mit einander verbunden sind"*), begann Berzelius mit dem Hinweise darauf, daß Berthollet die Verbindbarkeit der Körper nach stetig wechselnden, Proust die nach bestimmten: einzigen oder sprungweise sich ändernden Verhältnissen behauptet habe; Proust's Ansicht sei als die richtige zu betrachten, aber darüber sei bisher noch Nichts bekannt gewesen, ob die sprungweisen Aenderungen der Zusammensetzungsverhältnisse bei allen Körpern nach demselben Gesetze statthaben oder nicht. Zu einer Untersuchung, welche einige allgemeinere Regelmäßigkeiten ersehen lassen werde, sei er dadurch veranlaßt worden, daß er den Sauerstoffgehalt des Ammoniaks durch Rechnung habe finden wollen, wobei sich ihm ergeben habe, daß in allen salzsauren Salzen diejenige Menge Base, durch welche eine constante Quantität der Säure neutralisirt wird, die nämliche Menge Sauerstoff enthalte. Wie merkwürdig, daß diese wichtigen Forschungen sammt der Erkenntniß von so viel Wahrem, die sie gebracht

mit der nämlichen Quantität eines mit beiden Elementen verbindbaren Körpers vereinigen, ein constantes Verhältniß statthabe. Seine Versuche und die aus ihnen gezogenen Folgerungen legte er zunächst ausführlicher dar in dem 1810 erschienenen III. Theile der von ihm mit Hisinger und Anderen veröffentlichten Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi, aus welchen die hiehergehörigen Untersuchungen von 1811 an durch Gilbert's Annalen (auf welche ich mich in dem Folgenden vorzugsweise beziehe) in deutscher, durch die Annales de chimie in französischer Sprache bekannt wurden.

*) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XXXVII, S. 249); eine Zusammenfassung der von ihm in dieser Untersuchung erlangten Resultate gab Berzelius damals auch in einem, zu Anfange des Jahres 1811 in den Annales de chimie, T. LXXVII, p. 63 veröffentlichten Brief an Berthollet, und in Schweigger's Journal für Chemie und Physik, Bd. II, S. 297.

haben, ausgingen von Voraussetzungen über die chemische Natur gewisser Verbindungen, welche später als unrichtige nachgewiesen worden sind: von den Voraussetzungen, daß das Ammoniak selbst sauerstoffhaltig sei und daß in den s. g. salzsauren Salzen (Chlormetallen) sauerstoffhaltige Basen mit sauerstoffhaltiger Säure vereinigt seien. Berzelius erinnerte hier daran, daß jener, den Sauerstoffgehalt der Basen in neutralen Salzen betreffende Satz schon 1796 durch Richter gefunden worden sei, dessen Zahlenbestimmungen zwar beinahe ohne Ausnahme unrichtig seien, dessen Berechnungen indessen doch vielleicht mehr Wahrheit enthalten, als man gewöhnlich glaube. Jene Constanz des Sauerstoffgehaltes in den Basen habe sich außer für salzsaure Salze auch für schwefelsaure bestätigt, aber nur bei Benutzung einzelner unter den damals vorliegenden Analysen und ohne daß die in beiden Reihen von Salzen erhaltenen Resultate unter einander in Uebereinstimmung gewesen wären. Weiter habe er gefunden, daß in den basischen salzsauren Salzen des Blei's und des Kupfers die Säure mit viermal so viel Base vereinigt sei, als in den neutralen. Während der weiteren Erforschung, auf was Dies beruhe, sei er mit Wollaston's Versuchen über die Verhältnisse, nach welchen sich Basen und Säuren zu neutralen und sauren Salzen vereinigen, bekannt geworden: Versuchen, welche mit Dalton's Hypothese in Beziehung stehen und sie zu bestätigen scheinen, daß bei Verbindung der Körper nach verschiedenen Verhältnissen die Mengen des einen, welche auf dieselbe Menge des anderen kommen, sich unter einander wie 1 : 2 : 3 : 4 u. s. w. verhalten. Dalton's Hypothese verspreche für die Verwandtschaftslehre ein solches Licht zu verbreiten, daß ihre Bestätigung als der größte Fortschritt anzusehen sei, welchen die Chemie als Wissenschaft zu ihrer Vervollkommnung je gethan habe. Unbekannt damit, wie Dalton seine Ansicht weiter ausgeführt und durch welche Versuche Dieser sie begründet habe, könne er nicht beurtheilen, ob seine eigenen Versuche die Dalton'sche Hypothese in ihrer ganzen Ausdehnung bestätigen oder sie mehr oder weniger mo-

dificiren. Was Berzelius selbst damals nachweisen zu können glaubte, war: daß, wenn zwei Körper, A und B, sich in verschiedenen Verhältnissen mit einander verbinden, Dieses immer nach folgenden fest bestehenden Proportionen geschehe: 1A mit 1B (wo A und B bestimmte, unter sich verschiedene Gewichtsmengen bedeuten), 1A mit 1½B oder vielleicht richtiger ausgedrückt 2A mit 3B, 1A mit 2B, 1A mit 4B, aber für das Vorkommen des Verhältnisses 1A zu 3B sei durch seine Versuche noch kein Beispiel gegeben; ferner: daß, wenn zwei Körper, A und B, beide zu zwei anderen, C und D, Verwandtschaft haben, die Mengen von C und von D, durch welche A gesättigt wird, sich genau so unter einander verhalten, wie die Mengen von C und von D, durch welche B gesättigt wird. — Für diese Sätze gab Berzelius die experimentalen Belege*): für das Gesetz der multiplen Proportionen durch die Analyse der verschiedenen Oxydationsstufen des Blei's, des Kupfers und des Eisens, der schwefligen Säure und der Schwefelsäure, der neutralen und der basischen salzsauren Salze des Kupfers und des Blei's, der verschiedenen Schwefelungsstufen des Eisens u. a.; für die Constanz des Verhältnisses der Gewichtsmengen Schwefel und Sauerstoff, welche sich mit derselben Quantität eines Metalles vereinigen, durch die Analyse des Bleisulfids und des Bleioxyds, des Kupfersulfürs und des Kupferoxyduls; und durch zahlreiche Analysen neutraler Salze der Salzsäure und der Schwefelsäure für die Constanz des Verhältnisses zwischen denjenigen Mengen verschiedener Säuren resp. Basen, welche dieselbe Quantität einer oder der anderen Base, resp. einer oder der anderen Säure neutralisiren. Da gab er die Beweise dafür, daß wirklich in dem schwefelsauren Eisenoxydul und dem schwefelsauren Bleioxyd Schwefel und Metall genau in demselben Verhältniß enthalten sind, wie in dem Eisensulfür und dem Bleisulfid; da zeigte er, zunächst für neutrale salzsaure und schwefelsaure Salze, daß in solchen Salzen die auf eine und dieselbe Quantität Säure

*) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XXXVII, S. 254 u. 324.

kommenden Mengen verschiedener Metalloxyde die gleiche Menge Sauerstoff enthalten, und daß im schwefelsauren Bleioxyd der Sauerstoffgehalt der Base genau ⅓ von dem Sauerstoffgehalte der Säure ist; und für genügend sicher hielt er es jetzt nachgewiesen, daß der Sauerstoffgehalt der mit derselben Quantität einer Säure neutrale Salze bildenden Mengen verschiedener Basen immer gleich groß sei, um darauf hin die Zusammensetzung von Basen auch indirect, aus der ihrer Salze ableiten zu können. Regelmäßigkeiten in den Zusammensetzungsverhältnissen verschiedener Verbindungen, welche allerdings als einfache Consequenzen aus Dalton's Theorie betrachtet werden konnten aber bezüglich deren noch in keiner Weise festgestellt war, daß sie wirklich statthaben, — solche Regelmäßigkeiten wurden da von Berzelius mit einer Schärfe und Sicherheit erwiesen, die in der Chemie bis dahin ohne Beispiel war, und dadurch zu Fundamenten für Dalton's Theorie, deren die letztere noch entbehrt hatte; und wo die experimentale Beweisführung eine auch nur irgend etwas weniger strenge war und die für eine Verbindung direct gefundene Zusammensetzung nicht in befriedigendster Weise mit der aus den Zusammensetzungsverhältnissen anderer Verbindungen indirect erschlossenen übereinstimmte, war es Berzelius selbst, welcher darauf und auf die Nothwendigkeit aufmerksam machte, die hier noch verborgenen Ursachen eines kleinen Irrthumes zu erforschen. — Anwendungen von den allgemeineren Sätzen, die sich ihm bis dahin ergeben hatten, machte Berzelius nun*) namentlich, um aus den Analysen der Salze von Alkalien und Erden die Zusammensetzung dieser Basen abzuleiten. Auch die Zusammensetzung des Wassers und des Schwefelwasserstoffs bestimmte er jetzt genauer, als sie vorher bekannt gewesen war, und der Nachweis wurde gegeben, daß die Mengen Schwefel und Sauerstoff, welche sich mit derselben Quantität Wasserstoff verbinden, unter einander in dem

*) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XXXVII, S. 415.

nämlichen Verhältnisse stehen, wie die, welche sich mit derselben Quantität eines Metalles vereinigen.

Eine Fortsetzung dieser Untersuchungen*) brachte außer Vervollkommnungen früher mitgetheilter Analysen als eine allgemein stattfindende Gesetzmäßigkeit, daß in den neutralen Salzen der Sauerstoffgehalt der Säure ein einfaches Multiplum von dem Sauerstoffgehalt der Base sei; oder, wie sich noch allgemeiner sagen lasse, daß für zwei unter sich in Verbindung eingehende sauerstoffhaltige Körper der Sauerstoffgehalt des bei der electrochemischen Zersetzung der Verbindung zum positiven Polende der Säule hingehenden Körpers immer ein einfaches Multiplum von dem Sauerstoffgehalt des nach dem negativen Polende hingehenden Körpers sei. Namentlich für die kohlensauren Salze zeigte da Berzelius, daß der Sauerstoffgehalt der Säure zwei- oder viermal so viel betrage als der der Base; für die neutralen phosphorsauren Salze glaubte er damals nachweisen zu können, daß sie in der Säure doppelt so viel Sauerstoff als in der Base enthalten; weniger glücklich war er auch damals, wo er früheren Versuchen Anderer über die Zusammensetzung der Arsensäure und der arsenigen Säure noch Vertrauen schenkte, mit der Vermuthung, der Sauerstoffgehalt der ersteren in neutralen arsensauren Salzen möge das Zweifache von dem der Base sein, und auf dieselbe Menge Arsen enthalte die Arsensäure anderthalbmal so viel Sauerstoff als die arsenige Säure; an dem Sauerstoffgehalt der Salzsäure nicht zweifelnd suchte er darzulegen, daß die Säure in den salzsauren Salzen zweimal, in den oxydirt-salzsauren (chlorsauren) Salzen achtmal so viel Sauerstoff enthalte als die Base. Wir verweilen bei den Einzelnheiten dieser Betrachtungen und Versuche nicht; wichtig ist uns hier aber, daß Berzelius der Erkenntniß, in Verbindungen aus zwei sauerstoffhaltigen Körpern stehen die Sauerstoffgehalte der letzteren immer in einfachen Verhältnissen, jetzt noch die

*) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XXXVIII, S. 161.

hinzufügte, auch der Sauerstoff des in Salzen enthaltenen Krystallwassers stehe zu dem der Base stets in einem einfachen Verhältniß, und Verbindungen unoxydirter Substanzen enthalten von diesen immer solche Mengen, daß, denke man sich dieselben oxydirt, dem Gesetze des einfachen Verhältnisses der Sauerstoffgehalte entsprochen wäre. Diese Sätze — welche uns auch zeigen, weßhalb noch so lange nachher die Ermittelung der bestimmten Proportionen von Verbindungen an die Vergleichung der Sauerstoffgehalte der Bestandtheile geknüpft wurde — betrachtete Berzelius als für unorganische Verbindungen gültig; auf seine Ansichten bezüglich der organischen komme ich später zurück. — In einer zweiten Fortsetzung seiner Untersuchungen über die bestimmten und einfachen Verhältnisse, nach welchen die Bestandtheile unorganischer Verbindungen mit einander vereinigt sind*), theilte Berzelius die Resultate seiner Versuche über die salpetersauren und die salpetrigsauren Salze mit, welche ihm früher bereits gefundene Regelmäßigkeiten — den constanten Sauerstoffgehalt in den dieselbe Quantität Säure neutralisirenden Mengen verschiedener Basen, die einfachen Verhältnisse zwischen den auf dieselbe Quantität Säure in neutralen und basischen Salzen kommenden Mengen einer Base z. B. — bestätigten, aber ihm auch Beweise dafür zu ergeben schienen, daß die Salpetersäure nicht aus Sauerstoff und Stickstoff in dem damals angenommenen Verhältnisse dieser Elemente bestehen könne, sondern der Stickstoff selbst als eine niedrigere, die Salpetersäure als eine höhere Oxydationsstufe eines unbekannten Elementes (er nannte es Ammonium) zu betrachten sei, wo man den Sauerstoffgehalt der Säure in den neutralen salpetersauren Salzen als das Sechsfache von dem der Base betragend anzunehmen habe. — Und eine dritte Fortsetzung **) folgte wiederum rasch, in welcher Berzelius namentlich darlegte, welche Gesetzmäßigkeiten bezüglich des in Verbindungen eingehenden Wassers

*) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XL, S. 162.

**) Daselbst, S. 235.

und welche für die Bildung von basischen Salzen und von Doppelsalzen statthaben. Er erörterte hier, daß eine große Anzahl von Säuren nicht wasserfrei dargestellt werden könne, sondern daß sie für sich möglichst entwässert noch so viel Wasser enthalten, daß das Verhältniß des Sauerstoffgehaltes des letzteren zu dem der wasserfreien Säure dasselbe sei, wie das des Sauerstoffgehaltes der Base zu dem der Säure in den neutralen Salzen der letzteren; namentlich die Resultate seiner Untersuchungen über vegetabilische Säuren (Weinsäure, Citronsäure und Oxalsäure) führte er hier als Beweise für die Ansicht an, welche er jetzt bestimmt aussprach und die so lange in der Chemie gegolten hat: man habe diese für sich möglichst entwässerten Säuren als Salze zu betrachten, in welchen das Wasser als Base enthalten sei. Für die verschiedenartigsten Basen zeigte er, daß in ihren Verbindungen mit Wasser der Sauerstoffgehalt des letzteren zu dem der wasserfreien Base in einem einfachen Verhältnisse steht. Durch eine große Zahl von Analysen stellte er weiter noch fest, daß der Krystallwassergehalt in Säuren und Salzen immer so viel beträgt, daß zwischen dem Sauerstoffgehalte des Krystallwassers und dem des basischen Wassers in den Säuren oder dem der Base in den Salzen ein einfaches Verhältniß besteht. Der bisher manchmal störend gewesenen Unsicherheit gegenüber, welche Salze einer Säure als neutrale zu bezeichnen seien, gab er jetzt die Vorschrift, ohne Rücksicht auf die Reaction solle man diejenigen Salze neutrale nennen, für welche der Sauerstoffgehalt der Base zu dem der Säure in einem ganz bestimmten, nur bei verschiedenen Säuren wechselnden Verhältnisse stehe, und Salze mit relativ geringerem oder größerem Sauerstoffgehalt in der Base saure oder basische. Für die Zusammensetzungsverhältnisse basischer Salze berichtigte er in Einzelnheiten und erweiterte er früher Gefundenes. Auch für Doppelsalze wies er jetzt durch neue Analysen nach, daß die Sauerstoffgehalte ihrer Bestandtheile: Basen, Säure, Wasser, unter sich in einfachen Verhältnissen stehen.

Auf die Zusammenfassung der von ihm nachgewiesenen

Regelmäßigkeiten, welche Berzelius hier*) gab, brauche ich nicht einzugehen. Was er durch die mühsamen Untersuchungen, an die ich jetzt erinnert habe und welche gegen die Mitte des Jahres 1811 bereits ausgeführt waren**), bezüglich der bestimmten Proportionen bei chemischen Verbindungen und der Gesetzmäßigkeiten, welche für sie obwalten, gefunden hatte und in welcher Form — die Verhältnisse der Sauerstoffgehalte der Bestandtheile oder der Substanzen, welche sich bei Oxydation sauerstofffreier Verbindungen bilden, stets als Anhaltspunkte für die Darlegung benutzend***) — er sie kennen gelehrt hat, ist aus dem Vorstehenden in genügender Weise zu ersehen. Ich habe den Bericht über diese Arbeiten von Berzelius etwas ausführlicher gegeben; gerne hätte ich noch ausführlicher gezeigt, welche Schwierigkeiten er damals zu überwinden, welches Talent und welche Ausdauer er zu bewähren hatte, Gesetzmäßigkeiten nicht etwa nur zu behaupten sondern wirklich nachzuweisen, die nachher als fast so selbstverständliche erscheinen, daß man selten nur an den Aufwand von Kraft denkt, welcher zu ihrer Feststellung nöthig gewesen war, — Regelmäßigkeiten, welche dann auch anderer, und von der durch Berzelius gewählten sehr abweichender Ausdrucksweise fähig waren, aber deßhalb nicht minder Dem zu Grunde lagen, was später über die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen erforscht wurde. Was er gefunden hat, ist in Einzelnheiten berichtigt worden, die dem Ganzen der durch ihn für die Chemie gesicherten Erkenntniß gegenüber wenig erheblich sind; es ist erweitert, es ist namentlich anders gedeutet worden als von ihm, aber es ist deßhalb nicht weniger Grundsteine für das Lehrgebäude der Chemie, wie es jetzt dasteht, abgebend gewesen. Und daran, für das bereits Gefundene die allgemeine Gültigkeit noch in größerem Umfange

*) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XL, S. 230.

**) Vgl. daselbst, S. 331.

***) Der Sauerstoff, sagte Berzelius damals (a. e. a. O., S. 330) ausdrücklich, sei überall der Maßstab, nach welchem die Verhältnisse zwischen den Bestandtheilen jeder Verbindung gemessen werden können.

zu zeigen: noch nicht genügend untersuchte Verbindungen genauer zu analysiren, auch an die Stelle früher erlangter Resultate berichtigte zu setzen, war Berzelius selbst fortan unablässig thätig *). Schon 1812 ließ er die Ergebnisse weiterer Untersuchungen über die Zusammensetzung von Oxyden und Schwefelverbindungen mehrerer Metalle **) bekannt werden und Ausführlicheres über die Oxyde des Antimons und die antimonsauren Salze, über die Oxyde des Zinns und die Verbindungen derselben mit Alkalien, und über das Verhalten des Tellurs zu dem Sauerstoff, dem Wasserstoff u. a. ***): Resultate, unter welchen einzelne allerdings von ihm selbst später noch berichtigt wurden. 1813 wurden seine Arbeiten über die Oxyde des Goldes, des Platins und einiger anderer Metalle ****) bekannt; 1814, was ihm neuere Untersuchungen über die Zusammensetzung der Salpetersäure, der salpetrigen Säure und der Salze dieser Säuren †) ergeben hatten, und seine, vielfach auf neue experimentale Forschungen sich stützenden Versuche, die Atomgewichte der verschiedenen Elemente festzustellen ††); 1816, was er jetzt bezüglich der Zusammensetzung der Phosphorsäure, der phosphorigen Säure und der Salze dieser Säuren, und namentlich über das Verhältniß der Sauerstoffgehalte in den Salzen, richtiger als früher erkannte †††), und dann die wiederum neues

*) Die hierauf bezüglichen, uns zunächst in Betracht kommenden Arbeiten sind veröffentlicht in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie der Wissenschaften für 1812 und 1818 und in dem IV. bis VI. Theile der S. 320 erwähnten Afhandlingar, und außerhalb Schweden bekannt geworden durch Aufsätze in verschiedenen Zeitschriften, für welche letztere ich hier angebe, wann durch sie die einzelnen Untersuchungen zuerst gebracht wurden.

**) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XLII, S. 282.

***) Schweigger's Journal für Chemie und Physik, Bd. VI, S. 144, 284, 311.

****) Daselbst, Bd. VII, S. 43.

†) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XLVI, S. 131.

††) Thomson's Annals of Philosophy, Vol. III, p. 52, 93, 244, 353.

†††) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. LIII, S. 393 und Bd. LIV, S. 31.

Material bringenden Untersuchungen, welche er als Versuche bezeichnete, die Zusammensetzung verschiedener unorganischer Körper behufs weiterer Entwickelung der Lehre von den chemischen Proportionen genauer zu bestimmen*). Aber so vielfach und mannichfaltig waren die in der jetzt überblickten Zeit von Berzelius veröffentlichten Untersuchungen, daß ich die hier gesteckten Grenzen überschreiten müßte, wollte ich vollständigere und auf den Inhalt der einzelnen Publicationen specieller eingehende Angaben zu machen versuchen. Eine ungefähre Vorstellung davon, wie unermüdlich er die Zusammensetzung der verschiedenartigsten unorganischen Verbindungen und die für sie statthabenden Regelmäßigkeiten bis 1818 zu erforschen bestrebt war, mag durch das Vorstehende vermittelt sein. Diesen Arbeiten traten gegen 1818 noch einige hinzu, welche durch andere Chemiker unter Berzelius' Leitung ausgeführt wurden und die hier auch nicht einzeln aufzuzählen sind.

So wurde der weitaus größere Theil des experimentalen Materiales erlangt, auf welches gestützt Berzelius im Jahre 1818 eine vollständigere Darlegung des über die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen Erkannten versuchen konnte: der unorganischen Verbindungen vorzugsweise, und zwar der künstlich darzustellenden wie der einfacheren natürlich vorkommenden. Aber auch für weniger einfach zusammengesetzte Mineralien hatte er damals bereits nachgewiesen, daß sie den Gesetzen der chemischen Proportionen gleichfalls unterworfen sind. Schon 1811, gleich nach der Erkenntniß der einfachen Verhältnisse zwischen den Sauerstoffgehalten in zwei zu einer Verbindung zusammengetretenen sauerstoffhaltigen Körpern (vgl. S. 324), sprach er sich dahin aus**): da auch die Erdarten Metalloxyde seien, müssen alle krystallisirten, d. h. durch chemische Verwandtschaft gebildeten Mineralien nach solchen Proportionen zusammengesetzt sein, daß die Sauerstoffgehalte der Bestandtheile

*) Schweigger's Journal für Chemie und Physik, Bd. XXIII, S. 98, 129, 277.

**) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XXXVIII, S. 214.

in einfachen Verhältnissen stehen, und unter diesem Gesichtspunkte seien die Analysen aller Mineralien zu wiederholen und zu prüfen; und dann noch einmal*), daß diese Regel der Mineralogie gewissermaßen eine mathematische Grundlage verschaffen und den Chemikern, welche sich mit Mineralanalysen beschäftigen, ein Prüfungsmittel an die Hand geben werde, sich zu überzeugen, in wie fern ihre Resultate richtig seien. Wie Smithson 1811 betrachtete jetzt auch Berzelius die Kieselerde als eine Säure, aber den Nachweis, daß dieselbe sich mit Basen nach bestimmten Proportionen, so daß die Verhältnisse der Sauerstoffgehalte einfache sind, vereinigt, gab der Letztere; und bald konnte Berzelius den Versuch machen, die Mineralien als chemische Verbindungen zu classificiren, die bezüglich ihrer Zusammensetzung und der für dieselbe gültigen Regelmäßigkeiten sich ganz den anderen unorganischen Verbindungen an die Seite stellen und für welche auch die (später zu besprechende) electrochemische Theorie anwendbar sei**). Dürftiger war damals noch die Kenntniß der Zusammensetzung organischer Verbindungen; doch war es auch wieder Berzelius, welcher für solche Verbindungen nicht etwa nur es annahm, daß auch sie nach den Gesetzen der chemischen Proportionen zusammengefügt seien, sondern durch Analysen, deren hinreichend genaue Ausführung damals die größten Schwierigkeiten bot, die Beweise dafür erbrachte. Nach der Bestätigung, daß vegetabilische Säuren in ihren Salzen dieselben Verbindungsgesetze ergeben, wie unorganische, und dem Nachweis, daß zwischen dem Sauerstoffgehalt auch einer solchen Säure und dem des Wassers in ihrem Hydrat oder dem der

*) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XL, S. 327.

**) Berzelius' Versuch, auf die Anwendung der electrochemischen Theorie und der Lehre von den chemischen Proportionen ein rein wissenschaftliches System der Mineralogie zu begründen, wurde in schwedischer Sprache 1814 veröffentlicht, und eine deutsche Uebersetzung in Schweigger's Journal für Chemie und Physik, Bd. XI, S. 193, Bd. XII, S. 17 und Bd. XV, S. 277; in letzterer Zeitschrift (1815; Bd. XV, S. 301 u. 419) auch Berzelius' Zurückweisung einiger Einwürfe gegen sein Mineralsystem und die demselben zu Grunde liegenden Principien.

mit ihr zu neutralen Salzen vereinigten Basen ein für jede Säure ganz bestimmtes einfaches Verhältniß bestehe (vgl. S. 326), konnte er 1814 weiter noch Das als durch seine Versuche festgestellt betrachten, daß auch die Mengen der Elemente, aus welchen eine solche Säure zusammengefügt ist, bezogen auf die Gewichte dieser Elemente nach welchen sich die letzteren zu unorganischen Verbindungen vereinigen, unter einander in einfachen Verhältnissen stehen. Und daß Letzteres noch für andere organische Verbindungen, als nur für Säuren, der Fall sei, wurde damals auch schon dargethan. Darüber, wie sich die Erkenntniß der Zusammensetzung organischer Verbindungen ausbildete, habe ich später bei besonderer Besprechung dieses Gegenstandes eingehender zu berichten; das so eben in Erinnerung Gebrachte genügt, ersehen zu lassen, wie Berzelius das Zusammengesetztsein der Verbindungen nach bestimmten und unter sich durch gewisse Regelmäßigkeiten verknüpften Proportionen im Anschluß an seine Untersuchungen unorganischer Körper auch für die Producte der organischen Natur nachgewiesen hat.

Außer Zweifel gesetzt war also gegen 1818: die Elemente oder einfacher zusammengesetzte Substanzen vereinigen sich zu eigentlichen chemischen Verbindungen im Verhältnisse gewisser Gewichte oder einfacher Multipla derselben. Das war etwas thatsächlich zu Erweisendes und jetzt auch wirklich Erwiesenes. Darüber, welche Gewichte den einzelnen Elementen, oder einfacheren Verbindungen derselben, beizulegen seien, um die Zusammensetzung der sie enthaltenden Körper auszudrücken, konnten Versuche nicht entscheiden, sondern der Ansicht der einzelnen Chemiker blieb es anheimgestellt und ihrer Beurtheilung auf Grund von Erwägungen, welche sich auf noch anderes Thatsächliches oder auf theoretische Betrachtungen stützten, überlassen, welche von den Verbindungen, die aus denselben zwei Bestandtheilen nach verschiedenen Verhältnissen gebildet werden können, als Ein solches Gewicht des Einen auf Eins des andern enthaltend anzusehen sei, und für welche man anzunehmen habe, daß sie nach abgeänderten, aber nach einfachen Multiplen des

Gewichtes des einen oder des anderen Bestandtheiles abgeänderten Verhältnissen zusammengesetzt seien. In einem folgenden Abschnitte habe ich zu besprechen, welche Principien in dieser Beziehung für verschiedene Chemiker leitende gewesen sind. Aber wie auseinandergehend die Ansichten hierüber auch waren: unberührt davon blieb die Anerkennung, daß die Verbindungen in der jetzt noch einmal hervorgehobenen Weise nach chemischen Proportionen zusammengesetzt sind, und auch die der Anwendbarkeit des Verfahrens, welches Berzelius von 1813 an*) zur Angabe der Zusammensetzung der Verbindungen nach chemischen Proportionen erdacht und ausgebildet hat; die von Berzelius eingeführten chemischen Formeln haben sich, bei allen Abänderungen derselben in Einzelnheiten, im Wesentlichen so, wie er sie erfaßt hatte, erhalten, als den kürzesten und klarsten Ausdruck dafür abgebend, was man bezüglich der Zusammensetzung von Verbindungen erkannt zu haben glaubt.

Die Resultate der Untersuchungen darüber, nach welchen Gewichtsverhältnissen sich die Elemente zu Verbindungen und diese wiederum untereinander vereinigen, stellte Berzelius 1818 in seinem, auch uns in dieser Betrachtung einen Abschluß gewährenden Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über die chemischen Wirkungen der Electrici-

---

*) Berzelius' früheste Mittheilung darüber, wie unter Beilegung bestimmter Zeichen an die Atomgewichte der Elemente die atomistische Zusammensetzung der Verbindungen einfach und übersichtlich auszudrücken sei, ist wohl die in Thomson's Annals of Philosophy, Vol. II, p. 359 gemachte. Thomson hat auch schon 1813 (daselbst, Vol. II, p. 32, 109, 167, 293), das atomistische Zusammensetzungsverhältniß von Verbindungen in der Art angegeben, daß er die Anfangsbuchstaben der Namen der Bestandtheile die Atomgewichte der letzteren bedeuten ließ, ohne jedoch chemische Formeln in dem Sinne zu schreiben, daß dem Atomgewicht jedes Elementes ein besonderes Zeichen beigelegt werde und die Formel geradezu ersehen lasse, welche Verbindung gemeint, wie diese und wie jeder in ihr enthaltene zusammengesetzte Bestandtheil zusammengesetzt sei.

tät*) zusammen. Was als Inhalt dieses Werkes durch den ersten Theil des Titels bezeichnet ist, umfaßte außer Solchem, was im Vorhergehenden bereits besprochen wurde, die später zu erörternden Ansichten, welche Berzelius über die Ursache der chemischen Proportionen in seiner Auffassung der atomistischen Theorie darlegte, und die, welche er bezüglich der den unzerlegbaren Körpern beizulegenden Atomgewichte und der entsprechenden Zusammensetzungsverhältnisse für ihre Verbindungen damals für die richtigen hielt; ferner die Anweisung, wie diese Verhältnisse und damit die qualitative und die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen durch chemische Zeichen und Formeln auszudrücken seien, und Tabellen über die Atomgewichte der Elemente, einer sehr großen Zahl von unorganischen Verbindungen und auch einiger organischer mit Angabe der Zusammensetzung derselben; endlich Bemerkungen über die von Berzelius gebrauchte Nomenclatur, im Anschluß an die schon früher**) von ihm für die weitere Ausbildung derselben gemachten Vorschläge. Was der zweite Theil des Titels bezeichnet: Berzelius' Ansichten über die chemischen Wirkungen der Electricität, kommt wie schon bemerkt uns auch noch später in Betracht. Soviel nur darf ich hier über den Inhalt eines Werkes angeben, das mächtig dazu beigetragen hat, der Lehre von den chemischen Proportionen Anerkennung zu sichern und das immer als ein Denkstein auf der Bahn des Vorschreitens der hierauf bezüglichen Kenntnisse dastehen wird.

Noch nach einer anderen Richtung hin war zu jener Zeit eine Regelmäßigkeit in den Verhältnissen festgestellt, nach welchen sich verschiedene Körper vereinigen. Nach Gewicht und nach

*) Veröffentlicht wurde dieses Werk 1818 in schwedischer Sprache, 1819 durch Berzelius selbst in französischer. Eine nach diesen beiden Ausgaben besorgte deutsche Uebersetzung erschien 1820, und nach ihr habe ich, wo es nöthig ist, hier citirt.

**) 1811, im Journal de physique, T. LXXIII, p. 253.

Maß, pondere et mensura, weise die Natur den eigentlichen chemischen Verbindungen bestimmte Zusammensetzungsverhältnisse an, hatte Proust, Klaproth's Ansichten Ausdruck gebend, 1806 behauptet (vgl. S. 239). Wie diese Behauptung ihrem ersten Theile nach durch die Erkenntniß der Gesetzmäßigkeiten, welche für die Zusammensetzung der Verbindungen nach dem Gewichte der Bestandtheile derselben statthaben, Bestätigung gefunden hatte, haben wir in dem Vorhergehenden betrachtet. Aber auch ihrem zweiten Theile nach bestätigte sie sich, und befestigte sie sich gleichfalls dadurch, daß eine Gesetzmäßigkeit nachgewiesen wurde für die Volumverhältnisse, nach welchen gasförmige Körper zu chemischen Verbindungen zusammentreten: eine Gesetzmäßigkeit, welche wiederum nur ganz bestimmte oder sprungweise sich ändernde Verhältnisse als statthabend zuließ und stetig wechselnde ausschloß.

Diese Gesetzmäßigkeit nachgewiesen zu haben, ist eine der Leistungen, durch welche L. J. Gay-Lussac (1778—1850) seinen Namen in der Geschichte der Chemie unsterblich gemacht hat. Auf verschiedene Abtheilungen der Naturwissenschaft erstreckte sich die erfolgreiche Thätigkeit dieses Forschers, welcher zuerst fast mehr der Physik als der Chemie zugewendet bald sein gründliches Wissen in der Physik und die von dieser gebotenen Hülfsmittel für die weitere Ausbildung der Chemie nutzbar gemacht hat, um dann vorzugsweise der letzteren seine hervorragende Kraft zu widmen. Von den Resultaten seiner physikalischen Untersuchungen ist in dieser Geschichte der Chemie nur derjenigen zu gedenken, welche für diese eine besondere Wichtigkeit haben, und als gerade für die Erkenntniß der Gesetzmäßigkeit in der Zusammenfügung und Zusammensetzung gasförmiger Körper wichtig des auch von ihm (1802) gefundenen, jetzt noch gewöhnlich nach ihm benannten Gesetzes, nach welchem die Ausdehnung elastisch-flüssiger Körper nicht nur eine gleichförmige sondern auch bei den verschiedenen derartigen Körpern gleich groß ist, und des von ihm (1809) beschriebenen Verfahrens, das specifische Gewicht von Dämpfen zu ermitteln. Von seinen

Leistungen auf dem Gebiete der Chemie ist hier zunächst Eine zu besprechen; aber wie wäre bei dieser ersten Erinnerung daran, was unsere Wissenschaft Gay-Lussac verdankt, zu vergessen, daß er dieselbe nicht nur nach Einer sondern nach sehr verschiedenen Richtungen erheblichst gefördert hat, durch zahlreiche Arbeiten, unter welchen namentlich die über das Jod (1814) und die über das Cyan und dessen Verbindungen (1815) wahre Muster chemischer Untersuchungen abgegeben haben, und von welcher Bedeutung die von ihm gemeinsam mit Thénard ausgeführten Forschungen, u. A. die über die Alkalimetalle und die Benutzung der letzteren zu chemischen Zerlegungen (von 1808 an), über die Salzsäure und die von ihr sich ableitenden Substanzen (von 1809 an), über die Zusammensetzung organischer Verbindungen 1810 waren. Immer wird der Scharfsinn anerkannt bleiben, mit dem er beurtheilte, in welcher Richtung zur Erzielung besserer Einsicht in einen Gegenstand Versuche zu unternehmen seien; immer die Geschicklichkeit, mit welcher er Versuche anzustellen wußte, deren Ausführung für die damalige Zeit eine schwierige war und durch seine Anleitung Anderen erleichtert wurde; immer die Klarheit und Bestimmtheit, mit welcher er die Folgerungen aus den Resultaten der Versuche zog, dabei vermeidend, allzuweit über das thatsächlich zu Constatirende hinauszugehen. Und wenn sein Name fortleben wird als der eines Mannes, welcher für die reine Chemie eines ihrer Grundgesetze gefunden und außerdem vieles Wichtigste erforscht hat, so wird dabei auch daran gedacht werden, wie er für die Anwendung der Chemie in der Technik thätig gewesen ist und für die letztere die bessere Lösung chemischer Aufgaben ermöglicht hat.

Nach welchen Volumverhältnissen gasförmige Substanzen auf einander einwirken oder bei der Zersetzung von Verbindungen auftreten, war für eine ziemliche Zahl von Fällen schon gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts untersucht. Die Angaben, welche hierüber gemacht wurden, lassen nicht daran

zweifeln, daß man damals bereits daran glaubte, diese Verhältnisse seien bestimmte; sie ermitteln zu wollen, würde ja sonst jedes Sinnes entbehrt haben, und dafür, wie sie zu ermitteln seien, kam bei genaueren Forschern jener Zeit, wie z. B. bei Cavendish, schon in Betracht, daß bei der Messung von Gasvolumen auf Druck und Temperatur Rücksicht zu nehmen sei. Doch auch zu der Vermuthung könnte man sich vielleicht versucht finden, solche Verhältnisse seien damals bereits als einfache betrachtet worden: wenn man daran denkt, daß z. B. Priestley 1775 angab, die Mischung aus 2 Volumen brennbarer Luft mit 1 Volum dephlogistisirter explodire stärker als die nach irgend einem anderen Verhältniß, und Watt 1783 dieses Verhältniß als das, nach welchem diese beiden Luftarten sich zu Wasser vereinigen, nannte, oder wenn Priestley 1777 aus seinen Versuchen mit Salzsäuregas und Ammoniakgas folgerte, beide Gase vereinigen sich nach gleichen Volumen, oder wenn Cavendish 1785 als Resultat seiner Versuche veröffentlichte, die stärkste Raumverminderung in Folge der Bildung von Salpetersäure zeige sich bei fortgesetztem Durchschlagen electrischer Funken durch ein Gemische von 3 Volumen atmosphärischer Luft auf 5 Volume dephlogistisirter oder von 3 Volumen phlogistisirter Luft auf 7 Volume dephlogistisirter. Aber man würde irren, wollte man solche Aussprüche für andere, als die gesuchten Volumverhältnisse annäherungsweise und deßhalb nach ganzen Zahlen angebende, halten. Es wurde gar nicht daran gedacht, daß die Einfachheit solcher Verhältnisse etwas Wesentliches sein möge. Untersuchungen, welche als genauere angestellt und betrachtet wurden, ergaben dann auch Verhältnisse, welche keineswegs einfache waren: namentlich die in dem vorigen Jahrhundert von Cavendish, von Lavoisier und von anderen französischen Chemikern über die Bildung des Wassers aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas unternommenen Versuche ergaben, daß auf 1 Volum des ersteren Gases eine etwas andere Menge als 2 Volume des letzteren kommen; wiederholt wurde etwas weniger als 2 Volume, bei einer Bestimmung

aber auch etwas mehr gefunden; und es blieb dahin gestellt, welches Verhältniß das richtige sei. Es wurde nicht daran gedacht, daß dieses Verhältniß, oder ein anderes, die Volume zweier sich verbindender Gase oder die Zersetzung einer gasförmigen Verbindung zu gasförmigen Bestandtheilen betreffendes wirklich und genau ein einfaches sei; auf einen solchen Gedanken konnte man um so weniger kommen, da bis zu dem Ende des vorigen Jahrhunderts den verschiedenen Gasen ungleiche Ausdehnung durch die Wärme zugeschrieben wurde, und hiernach das Volumverhältniß zweier Gase, das etwa für eine gewisse Temperatur als ein einfaches sich ergeben hätte, bei jeder anderen Temperatur nicht mehr als ein solches zu betrachten gewesen wäre.

In dem Anfange dieses Jahrhunderts wurde durch Dalton (vgl. S. 291) und durch Gay-Lussac (vgl. S. 334) erkannt, daß gleiche Volume verschiedener Gase bei Einer Temperatur auch bei denselben anderen Temperaturen gleich große sind. Bald nachher, 1805, fanden A. von Humboldt und Gay-Lussac*), daß 1 Volum Sauerstoffgas sich mit genau 2 Volumen Wasserstoffgas — so genau, als Dies nur durch Versuche festgestellt werden kann — zu Wasser vereinigt, und besonders betont wurde bei der Mittheilung dieses Resultates, daß das eben angegebene Verhältniß für jede Temperatur gelte, sich bei der gleichen Ausdehnung der Gase nicht mit wechselnder Temperatur ändern könne. Was hier als Anhaltspunkt für die Erkenntniß geboten war, daß Gase nach einfachen Volumverhältnissen zu chemischen Verbindungen zusammentreten, wurde von Gay-Lussac aufgefaßt und weiter verfolgt, und 1808 konnte er in seiner berühmten Abhandlung über die Vereinigung der gasförmigen Substanzen unter einander**) als Resul-

*) Bei ihren Untersuchungen über die eudiometrischen Verfahren, Journal de physique, T. LX, p. 129.

**) Gelesen vor der Société philomatique zu Paris im Dezember 1808, veröffentlicht 1809 in den Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil, T. II, p. 207.

tat seiner Untersuchungen es aussprechen, daß die Gase sich nach sehr einfachen Verhältnissen mit einander verbinden und daß auch die Raumverminderung, welche bei der Verbindung statt hat, einem bestimmten Gesetze folge. — Gay-Lussac erinnerte hier an Proust's Behauptung bestimmter Verhältnisse für die chemischen Verbindungen und an Berthollet's abweichende Ansichten, an Dalton's Lehre, daß die Körper sich nach einfachen Verhältnissen ihrer Atome vereinigen, und an die von Berthollet dagegen geäußerten Zweifel. Die Vermuthung, das mit Humboldt gefundene einfache Volumverhältniß, nach welchem Wasserstoff und Sauerstoff Wasser bilden, könne sich auch bei den anderen Gasen wiederfinden, habe ihn Versuche über die Vereinigung des Fluorboron-, des Salzsäure- und des Kohlensäuregases mit Ammoniakgas anstellen lassen. Salzsäure- und Ammoniakgas verbinden sich nach genau gleichen Volumen zu neutralem Salz; 1 Volum Fluorborongas, je nach dem Ueberschusse des einen oder des anderen Gases und der Art der Versuchsanstellung, mit 1 oder mit 2 Volumen Ammoniakgas; in den verschiedenen Verbindungen der Kohlensäure mit Ammoniak seien die Bestandtheile in solchen Mengen enthalten, daß diese für den gasförmigen Zustand den Verhältnissen 2 oder 1 Volum Ammoniak auf 1 Volum Kohlensäure entsprechen, und zwar seien auch Kohlensäure- und Ammoniakgas nach gleichen Volumen zu dem neutralen Salze vereinigt (als solches wurde damals das später als zweifach-kohlensaures Ammoniak benannte Salz bezeichnet). Der Schluß sei ein berechtigter, daß, wenn die Bestandtheile aller Salze im gasförmigen Zustand erhalten werden könnten, neutrale Salze immer aus der Vereinigung gleicher Volume dieser Bestandtheile resultiren würden. In anderen Salzen sei das Volumverhältniß der Bestandtheile stets ein einfaches, und ein solches finde sich auch für das Ammoniak, welches nach A. B. Berthollet's Versuchen*) als aus drei Volumen Wasserstoffgas

*) Diese Versuche wurden im Frühjahr 1808 bekannt, und als Resultat wurde aus ihnen — noch ein Beispiel für die Verkennung der doch

auf 1 Volum Stickstoffgas zusammengesetzt zu betrachten sei, für die Schwefelsäure, in welcher nach Gay-Lussac's Versuchen 2 Volume Schwefligsäuregas auf 1 Volum Sauerstoff kommen, für die Kohlensäure, welche sich aus 2 Volumen Kohlenoxyd und 1 Volum Sauerstoff zusammensetze, und für die verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffs, sofern die für diese von H. Davy angestellten Gewichtsanalysen schließen lassen, daß auf 1 Volum Stickstoffgas im Stickoxydul ½, im Stickoxyd 1, in der Salpetersäure 2 Volume Sauerstoff kommen. Klar sei also, daß für die Vereinigung von Gasen nach Volum, auch wenn man jede solche Verbindung einzeln betrachte, einfache Verhältnisse bestehen, wie sie die Vergleichung der Zusammensetzung nach Gewicht nicht ergebe, wo nur bei verschiedenen Verbindungen derselben Bestandtheile sich eine Regelmäßigkeit zeige: die, daß die verschiedenen Mengen des einen Bestandtheiles gegenüber derselben Menge des anderen unter sich in einfachen Verhältnissen stehen. — Aber auch wenn eine Volumverminderung bei der Vereinigung von Gasen zu gasförmigen Verbindungen eintrete, stehe dieselbe in einem einfachen Verhältnisse zu dem Volum der Bestandtheile oder doch zu dem eines derselben. Gay-Lussac erörterte namentlich, daß bei der Vereinigung von 2 Volumen Kohlenoxydgas mit 1 Volum Sauerstoffgas 2 Volume Kohlensäuregas sich bilden, bei der Vereinigung eines gewissen Volumes Sauerstoffgas mit Kohlenstoff zu Kohlensäuregas oder mit Schwefel zu Schwefligsäuregas das Volum ungeändert bleibe, daß im Stickoxydulgas 1 Volum Sauerstoffgas mit 2 Volumen Stickstoffgas zu 2 Volumen, im Stickoxydgas 1 Volum Sauerstoffgas mit 1 Volum Stickstoffgas zu 2 Volumen, im Ammoniakgas 3 Volume Wasserstoffgas mit 1 Volum Stickstoffgas zu 2 Volumen vereinigt seien. — In einer sich anschließenden Abhandlung über

---

so nahe gefundenen einfachen Verhältnisse abgebend — abgeleitet, daß 1 Volum Ammoniakgas bei der Zersetzung 2,046 Volume Gasgemische liefere, wovon 1,545 Volume Wasserstoffgas und 0,501 Volume Stickgas.

den Salpetrigsäuredampf und die Anwendung des Stickoxydgases zur Eudiometrie*) suchte er weiter noch die von ihm gefundenen Regelmäßigkeiten dafür, die Zusammensetzung der Oxydationsstufen des Stickstoffs vollständiger zu ermitteln, in Anwendung zu bringen, und hier gab er eine Zusammenstellung darüber, was er bezüglich der Zusammensetzung nach einfachen Volumverhältnissen für solche Verbindungen, deren Bestandtheile den gasförmigen Zustand annehmen können, als festgestellt betrachtete, und wie die specifischen Gewichte gasförmiger Verbindungen aus denen der Bestandtheile und den für die Vereinigung der letzteren anzunehmenden Volumänderungen nach einfachen Verhältnissen sich in genügender Uebereinstimmung mit den Versuchsresultaten berechnen.

Wie sich erwarten läßt, war unter den Angaben, welche Gay-Lussac als das Statthaben der von ihm behaupteten Regelmäßigkeiten beweisend machte, noch eine oder die andere späterer Berichtigung bedürftig. Die übergroße Mehrzahl der von Gay-Lussac angeführten Thatsachen konnte jedoch kaum einen Zweifel daran zulassen, daß diese Regelmäßigkeiten wirklich statthaben; und Das wurde auch sofort fast allgemein anerkannt. Merkwürdiger Weise aber gerade von dem Forscher nicht, welcher ähnliche Regelmäßigkeiten, wie sie von Gay-Lussac für die Zusammensetzung nach Volum gefunden waren, vorher schon für die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen nach Gewicht behauptet hatte. Dalton hatte in den Abschnitten der, 1810 veröffentlichten zweiten Abtheilung seines neuen Systemes des chemischen Wissens, welche so vorliegen wie er sie vor der Bekanntschaft mit Gay-Lussac's jetzt besprochenen Untersuchungen abgefaßt hatte, einfache Volumverhältnisse für die Vereinigung gewisser Gase wiederholt angegeben — so z. B., daß 2 Volume Wasserstoffgas sich mit 1 Volum Sauerstoffgas zu Wasser vereinigen, oder, wie er bestätigt habe, Salzsäuregas und Ammoniakgas nach gleichen Vo-

*) Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil, T. II, p. 235.

lumen zusammentreten —, aber diese Angaben waren auch noch nicht in dem Sinne gemacht, daß die Einfachheit der Verbindungsverhältnisse etwas für diese Wesentliches sei. Im Gegentheil: in einem Anhange zu dieser zweiten Abtheilung seines Werkes sprach Dalton sich über die ihm inzwischen bekannt gewordenen Resultate Gay-Lussac's dahin aus, daß dieselben irrige seien. Was Dieser für die Verbindung gasförmiger Substanzen nach Volumen gefunden zu haben glaube, würde, sagte Dalton, mit dem von ihm selbst für die Verbindung nach Atomgewichten mit allgemeinerer Geltung Ermittelten ganz übereinstimmen, wenn es nachgewiesen werden könnte, daß gleiche Volume verschiedener Gase dieselbe Anzahl von Atomen oder solche Anzahlen, welche in einfachen Verhältnissen unter einander stehen, enthalten; diese Frage sei ihm schon früher in Betracht gekommen, aber die Ansicht, daß Dem so sei, habe er als unhaltbar aufgegeben. An einzelnen Beispielen suchte er nachzuweisen, daß Gay-Lussac's Hypothese, wie er die von diesem Forscher festgestellten Regelmäßigkeiten nannte, mit den Thatsachen in starkem Widerspruche stehe. Seiner Meinung nach sei Das für wahr zu halten, daß in keinem Falle die Vereinigung von Gasen ganz genau nach gleichen oder unter sich in einfachen Verhältnissen stehenden Volumen statthabe, und wo etwas Derartiges stattzuhaben scheine, beruhe es darauf, daß das Vereinigungsverhältniß nicht scharf genug bestimmt sei; die größte Annäherung an eine solche Regelmäßigkeit habe wohl für Sauerstoff- und Wasserstoffgas bei ihrer Verbindung zu Wasser statt, aber auch hier treten nach seinen verlässigsten Versuchen mit 1 Volum des ersteren Gases nicht genau 2 sondern 1,97 Volume des letzteren zusammen. Und Dalton gab da, gleichsam als Gegensatz zu der von Gay-Lussac mitgetheilten, eine Zusammenstellung über die Zusammensetzung gasförmiger Verbindungen nach den Volumverhältnissen ihrer gasförmigen Bestandtheile, welche allerdings nur in vereinzelten Fällen dem von Gay-Lussac Behaupteten Entsprechendes, in einer größeren Zahl von Fällen ihm Widersprechendes enthielt.

Die Einrede Dalton's hielt indessen die Anerkennung nicht auf, daß das von Gay-Lussac Gefundene nicht etwa nur eine Hypothese sei, wie der Erstere es bezeichnete, sondern etwas thatsächlich Erwiesenes. Wohl aber zeigte sich, was bezüglich der Verbindungsverhältnisse gasförmiger Körper durch Gay-Lussac festgestellt war, als mit Dalton's Hypothese, daß die Vereinigung verschiedener Körper zu chemischen Verbindungen auf dem Zusammentreten der Atome der ersteren nach einfachen Verhältnissen beruhe, sehr wohl verträglich, und es gewann für die Beurtheilung, welche relative Gewichte man den Atomen verschiedener Körper beizulegen habe, eine hervorragende Bedeutung. Die Beantwortung dieser Frage war von der Aufstellung der atomistischen Theorie durch Dalton an versucht, als zum Ausbau dieser Theorie durch Deutung experimental nachzuweisender Regelmäßigkeiten in der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen gehörig. Darauf, welche Ansichten hierüber von Dalton selbst, welche von anderen Chemikern für die richtigen gehalten wurden und auf die Gestaltung unserer Wissenschaft Einfluß ausgeübt haben, bin ich bisher kaum eingegangen, wo ich vorzugsweise über die Erkenntniß jener Regelmäßigkeiten berichten wollte, wie sie unabhängig von einer theoretischen Deutung derselben zu erlangen war, wenn auch, was zu ihr beitrug, in Verknüpfung mit theoretischen Vorstellungen dargelegt wurde und von den letzteren deßhalb schon in dem Vorhergehenden zu sprechen war. In einem besonderen Abschnitte will ich über die Ansichten berichten, welche als auf die Ermittelung der relativen Atomgewichte der Körper bezügliche in der jetzt betrachteten Zeit und der zunächst folgenden von Wichtigkeit waren.

Ausbildung der atomistischen Theorie bis gegen 1840; Bestimmung der Atom- oder Verbindungsgewichte der Elemente.

Wir haben in dem Vorhergehenden betrachtet, wie die Erkenntniß festen Fuß gewann, daß die eigentlichen chemischen Verbindungen nach ganz bestimmten Verhältnissen zusammengesetzt sind; dann, wie man die Gesetzmäßigkeiten erkannte, welche diese Zusammensetzungsverhältnisse ganz bestimmte sein lassen. Wir haben gesehen, durch welche Forscher und welche Arbeiten die Wahrheit erfaßt und begründet wurde, daß die Elemente, oder einfacher zusammengesetzte Körper überhaupt, zu chemischen Verbindungen zusammentreten im Verhältnisse ganz bestimmter Gewichte oder im Verhältniß einfacher Multipla derselben Gewichte: so, daß die genaue Kenntniß der quantitativen Zusammensetzung aller der Verbindungen, welche aus einer Anzahl unzerlegbarer oder einfacher zusammengesetzter Körper A, B, C, D . . . resultiren können, gegeben ist durch eine sichere Ermittelung der relativen Gewichte A, B, C, D . . ., welche diesen Körpern beizulegen sind, und des Verhältnisses, nach welchem diese Gewichte sich in den einzelnen Verbindungen vereinigt finden, — ob in dem Verhältniß A : B, oder A : 2B, oder 2A : 3B, u. s. w. Die Ermittelung der relativen Gewichte, mit welchen die Körper in Verbindungen eingehen und die wir passend als Verbindungsgewichte bezeichnen, ist nach mehreren Richtungen hin der Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen geworden. — Man hat sich einerseits bemüht, die Verbindungsgewichte der verschiedenen Körper so genau zu er=

forschen, als Dies nur durch analytische oder synthetische Versuche erreichbar ist, und blieb hier innerhalb des Kreises des experimental Festzustellenden, aber Dem ausgesetzt, daß das Verhältniß der Verbindungsgewichte zweier Körper und Dem entsprechend das Verhältniß, nach welchem die Verbindungsgewichte dieser Körper in einer gewissen Verbindung vereinigt seien, von Verschiedenen verschieden angenommen wurde. Ob das Kupferoxyd auf 100 Gewichtstheile Sauerstoff 395,7 oder 394,5 Gew.-Th. oder welche diesen Zahlen nahe kommende Menge Kupfer enthalte, konnte experimental untersucht werden, und so auch sich außer Zweifel setzen lassen, daß innerhalb der Grenzen der für solche Bestimmungen zu erzielenden Genauigkeit in dem Kupferoxydul auf die nämliche Menge Sauerstoff doppelt soviel Metall kommt, als in dem Kupferoxyd; aber unentschieden blieb, ob man das Verhältniß der Verbindungsgewichte des Sauerstoffs und des Kupfers wie 100 zu 395 ungefähr oder wie 100 zu 790, im Kupferoxyd 1 und im Oxydul 2 Verb.-Gew. Kupfer auf 1 Verb.-Gew. Sauerstoff oder im Kupferoxyd 2 und im Oxydul 1 Verb.-Gew. Sauerstoff auf 1 Verb.-Gew. Kupfer annehmen solle. — Man hat andererseits auch gesucht, bezüglich der Frage zu einer Entscheidung zu kommen, welches unter mehreren möglichen Verbindungsgewichten man jedem der verschiedenen Körper beizulegen und welche Verhältnisse für die Zusammensetzung nach Verbindungsgewichten der Bestandtheile man für die verschiedenen Verbindungen anzunehmen habe: sei es, daß man diese Frage mehr als eine der Zweckmäßigkeit auffaßte, wie sich die Zusammensetzung der verschiedenen Verbindungen in der einfachsten und übersichtlichsten Weise und für ähnliche Verbindungen als eine ähnliche ergebe, sei es, daß man die Verbindungsgewichte der Körper als den Ausdruck der relativen Atomgewichte derselben betrachtend es sich zur Aufgabe stellte, die Atomgewichte der Elemente und die atomistische Zusammensetzung der Verbindungen so, wie Dies nach dem ganzen Stande des Wissens sich am Wahrscheinlichsten herausstelle, anzugeben.

Was nach diesen verschiedenen Richtungen gearbeitet worden ist, ging so häufig zugleich auf die eine und die andere derselben ein, daß es nicht wohl gelingt, in gesonderter Betrachtung einen Ueberblick zu geben über Das, was vorzugsweise experimental zu Ermittelndes oder experimental zu Entscheidendes betrifft, und davon getrennt einen Ueberblick über die theoretischen Ansichten, welche aufgestellt wurden. In der gemeinsamen Berichterstattung, welche ich hier versuche, kann bezüglich des Ersteren eine vollständigere Mittheilung der da gefundenen Einzelresultate nicht beabsichtigt werden; auf die Angabe weniger Zahlen habe ich mich zu beschränken, welche zugleich zur Verdeutlichung theoretischer Ansichten dienen können, und von den letzteren darf ich nur solche besprechen, die sich — früher oder später — als einflußreichere erwiesen haben.

Die Aufstellung der Lehre, daß chemische Verbindung auf der Vereinigung der kleinsten Theilchen oder Atome der Bestandtheile nach einfachen Zahlenverhältnissen beruhe, war für Dalton verknüpft mit dem Versuche, die relativen Gewichte dieser Atome zu bestimmen. Er leitete diese Gewichte ab aus den Zusammensetzungsverhältnissen der Verbindungen; seine Atomgewichte waren Verbindungsgewichte — wenn auch Dalton selbst die letztere Bezeichnung nicht gebraucht hat*) —, so gewählt, daß die bekannten Verbindungen nach möglichst einfachen Zahlenverhältnissen zusammengesetzt seien. Das geht schon aus der ersten, von ihm 1803 entworfenen Atomgewichtstabelle (vgl. S. 292) hervor, wenn gleich eine Erläuterung der ihr zu Grunde liegenden Principien da nicht mitgetheilt wurde. Das zeigt sich auch in Dem, was dann, 1808, Dalton in der ersten Abtheilung seines neuen Systemes des chemischen Wissens darlegte. Als allgemeine Regeln dafür, aus wie viel Atomen der Bestandtheile und nach welchen Zahlenverhältnissen derselben man die

*) Die Bezeichnung Combining weights wurde 1813 von Th. Young in Dessen Introduction to Medical Literature gebraucht.

Atome der verschiedenen Verbindungen zusammengesetzt anzunehmen habe, glaubte er da die folgenden geben zu können: Kenne man für zwei Körper A und B nur Eine Verbindung, so sei bis zum Beweise des Gegentheiles zu vermuthen, daß sie in ihrem Atome 1 (At.) A mit 1B vereinigt enthalte; seien zwei Verbindungen bekannt, so sei zu vermuthen, daß das Atom der einen aus 1A + 1B, das der anderen aus 1A + 2B bestehe; seien drei Verbindungen bekannt, so sei zu erwarten, daß den Atomen derselben die Zusammensetzungen 2A + 1B, 1A + 1B, 1A + 2B zukommen; bei Bekanntschaft mit vier Verbindungen solle man für die Atome derselben die Zusammensetzungen 2A + 1B, 1A + 1B, 1A + 2B, 1A + 3B erwarten; u. s. w. Ferner müsse das specifische Gewicht einer Verbindung 1A + 1B stets größer sein, als das eines ebenso zusammengesetzten Gemisches ihrer Bestandtheile, und das specifische Gewicht einer Verbindung 1A + 2B größer als das eines eben so zusammengesetzten Gemisches von 1A + 1B mit B. Aus der Anwendung dieser Regeln auf Verbindungen von besser ermittelter Zusammensetzung folge, daß das Wasser, das Ammoniak, das Kohlenoxyd Verbindungen 1A + 1B, die Kohlensäure eine Verbindung 1A + 2B sei, u. s. w., und Dem entsprechend leitete Dalton aus den ihm verlässig erscheinenden Analysen dieser und anderer Verbindungen die Atomgewichte der in denselben enthaltenen Elemente ab. In der, 1810 veröffentlichten zweiten Abtheilung seines neuen Systemes räumte er aber doch schon die Möglichkeit ein, das Wasseratom könne auch aus 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff, oder vielleicht auch aus 1 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff bestehen, oder das Kohlensäureatom aus 1 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff, wo sich das Verhältniß der Atomgewichte der in diesen Verbindungen enthaltenen Elemente anders ergeben würde, als er es vorher angenommen hatte und jetzt im Wesentlichen auch immer noch als das Wahrscheinlichere ansah. Das Verhältniß der Atomgewichte H, C und O — wenn wir die später eingeführten Zeichen jetzt schon in Anwendung bringen — setzte er also wie 1 zu 5 o. 5,4

zu 7, über seine Annahmen der Atomgewichte anderer Elemente giebt Auskunft, was S. 298 ff. mitgetheilt wurde und hier nicht wiederholt zu werden braucht; für mehrere dieser Annahmen legte er dar, was er als Gründe für dieselben betrachtete, aber weniger deutlich läßt sich Dies für andere, namentlich die Metalle betreffende ersehen. Die Atomgewichte einfacherer Verbindungen resultirten ihm aus dem einfachsten Ausdrucke des Verhältnisses, nach welchem die elementaren Atome darin anzunehmen seien (daß also z. B. das Atomgewicht des ölbildenden Gases durch $C + H = 6$ o. 6,4, nicht durch ein Multiplum davon, ausgedrückt sei). Die aus stärkeren Säuren und stärkeren, alkalischen oder erdigen Basen gebildeten neutralen Salze betrachtete er als aus 1 At. Säure und 1 At. Base zusammengesetzt, und ebenso die kohlensauren Salze der Erden und die dann als einfach-kohlensaure bezeichneten Salze der Alkalien.

Die von ihm für die richtigen gehaltenen Atomgewichte der verschiedenen Körper gab Dalton, wie er sich 1808 ausdrückte, in Wasserstoffatomgewichten an, deren jedes = 1 gesetzt sei. Es würde nicht daran zu erinnern sein, wie bei ihm und bei anderen Chemikern die Verbindungs- oder Atomgewichte der Körper in verschiedenen Zahlen ihren Ausdruck fanden, je nach der für ein gewisses Element als Ausgangspunkt für die Angabe der Verbindungsgewichte angenommenen Zahl, wäre die Wahl dieses Ausgangspunktes immer nur als eine Sache der Zweckmäßigkeit oder Convenienz betrachtet worden. Das war sie für Dalton, welcher von Anfang an die Atomgewichte der Körper auf das des Wasserstoffs = 1 bezog, weil es das kleinste ist, und welcher, wenn er später die Atomgewichte fast aller Körper durch ganze Zahlen ausdrückte, Dies doch nur deßhalb that, weil ihm die vorliegenden experimentalen Daten die gesuchten Größen nicht genauer abzuleiten gestatteten.

Das specifische Gewicht der Körper für den gasförmigen Zustand derselben gab für Dalton nur in so fern ein Hülfsmittel für die Ermittelung der relativen Atomgewichte ab, als Dies in den eben erinnerten von ihm aufgestellten Regeln ent-

halten ist. Einfache Verhältnisse zwischen den specifischen Gewichten gasförmiger Körper und den Atomgewichten derselben, einfache Verhältnisse zwischen den Anzahlen von Atomen, welche in gleichen Volumen verschiedener gasförmiger Körper anzunehmen seien, erkannte er nicht. Er suchte die relativen Volume der Atome solcher Körper zu ermitteln, in dem Sinne, daß er darunter das Volum je eines Atoms zusammen mit der es umkleidenden Wärmesphäre verstand; und er sprach 1808 davon, er habe früher die Ansicht gehegt, daß die Atome aller gasförmigen Körper dasselbe Volum haben und in gleichen Volumen Sauerstoff- und Wasserstoffgas gleich viele Atome enthalten seien; aber durch Betrachtungen, wie er sie bezüglich der specifischen Wärme verschiedener Gase dargelegt habe, sei er zu der Ueberzeugung gekommen, daß die Atome verschiedener Gase, für gleichen Druck und gleiche Temperatur, nicht gleich groß seien. Außer den relativen Gewichten der Atome suchte Dalton, namentlich 1810, auch die relativen Durchmesser der Atome gasförmiger Körper, in dem jetzt erinnerten Sinne, zu ermitteln, und er betrachtete sie als durch das Verhältniß der Cubikwurzeln aus den Quotienten gegeben, welche durch Division der specifischen Gewichte in die Atomgewichte erhalten werden. Er fand diese Durchmesser, bei Zugrundelegung unrichtiger Zahlen für die Atomgewichte sowohl als für die specifischen Gewichte, oft sehr verschieden und einfache Verhältnisse nicht ergebend — für Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff im Verhältnisse von 1 zu 0,794 zu 0,747 z. B. —, manchmal auch nahezu gleich, wie er denn z. B. für Wasserstoff und Kohlensäure es hervorhob, daß die Durchmesser ihrer Atome fast genau gleich groß seien und folglich ein gewisses Volum Kohlensäuregas eine eben so große Anzahl Atome enthalte, wie dasselbe Volum Wasserstoffgas.

Daß Dalton die Gesetzmäßigkeit, welche für die Vereinigung gasförmiger Körper nach Volum statthat, nicht ersah und noch nach der Entdeckung derselben durch Gay-Lussac an sie

nicht glaubte, wurde S. 340 f. bereits besprochen. Andere erfaßten diese Entdeckung um so lebhafter, auch als ein Hülfsmittel zur Bestimmung der relativen Gewichte der kleinsten Theilchen verschiedener gasförmiger Körper. Von den Ansichten, welche in der jetzt zu betrachtenden Zeit — nach dem Bekanntwerden der Dalton'schen Theorie und des Gay-Lussac'schen Volumgesetzes — zunächst dargelegt wurden, haben einzelne erst sehr spät Einfluß auf die Gestaltung der chemischen Lehren ausgeübt; aber jetzt schon ist an sie: namentlich an die von Avogadro und von Ampère ausgesprochenen, zu erinnern.

Avogadro veröffentlichte 1811*) seinen „Versuch eines Verfahrens, die relativen Gewichte der Elementarmolecüle der Körper und die Verhältnisse zu bestimmen, nach welchen dieselben in Verbindungen eintreten". Ausgehend von Dem, was Gay-Lussac gefunden: daß Gase sich immer nach einfachen Volumverhältnissen verbinden und das Volum der Verbindung, wenn diese selbst gasförmig ist, zu dem der Bestandtheile in einem einfachen Verhältnisse steht, und weiter erwägend, daß die Mengenverhältnisse bei Verbindungen nur beruhen können auf der relativen Anzahl der sich vereinigenden Molecüle und der resultirenden zusammengesetzten, kommt er zu der Schlußfolgerung, daß auch sehr einfache Verhältnisse bestehen müssen zwischen den Volumen gasförmiger Substanzen und der Anzahl der darin enthaltenen einfachen oder zusammengesetzten Molecüle. Die zunächst sich bietende und allein als zulässig erscheinende Hypothese sei die, daß alle Gase in demselben Volum die gleiche Anzahl integrirender Molecüle enthalten. Wolle man voraussetzen, für gleiche Volume verschiedener Gase sei die Anzahl der darin enthaltenen Molecüle verschieden, so sei es unmöglich, einzusehen, daß das den Abstand der Molecüle beherrschende Gesetz in allen Fällen so einfache Verhältnisse ergeben könne, wie sie nach dem thatsächlich Gefundenen als zwischen dem Volum und der Anzahl der Molecüle statthabend anzunehmen seien.

*) Journal de physique, T. LXXIII, p. 58.

Avogadro sucht zu zeigen, wie man sich sehr wohl den Abstand der Molecüle in den verschiedenen Gasen gleich groß denken könne: so groß, daß sie keine gegenseitige Anziehung mehr auf einander ausüben, und dabei doch die Wirkung einer ungleichen Anziehung derselben für den Wärmestoff begreiflich sei; aber nicht darauf, ob seine Hypothese hierüber an sich eine wahrscheinlichere sei, als eine andersartige Dalton's, stützt er sich bei der Annahme gleich großer Distanzen zwischen den Molecülen bei verschiedenen Gasen (selbstverständlich für dieselbe Temperatur und denselben Druck), sondern darauf, daß nur sie die einfachen Volumverhältnisse bei der Verbindung von Gasen erkläre. Diese später als Avogadro's Gesetz bezeichnete Annahme, daß in gleichen Volumen verschiedener Gase gleich viele Molecüle derselben enthalten seien, wird bei ihm als die zur Erklärung chemischer Thatsachen geeignete gemacht, keineswegs zur Erklärung physikalischer, und davon, daß das gleichartige Verhalten der verschiedenen Gase gegen Druck und Temperatur sie nöthig mache, ist hier noch nicht die Rede. — Die Annahme selbst giebt aber ein Mittel ab, für die Molecüle verschiedener Gase die relativen Gewichte zu ermitteln, da die letzteren in dem Verhältnisse der Gewichte gleicher Volume stehen müssen. Aus den damals über die specifischen Gewichte elastischer Flüssigkeiten vorliegenden Daten leitet Avogadro das Verhältniß der Moleculargewichte für Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff wie 1 zu 15 zu 13 ab, und das Wasser muß sich hiernach aus 2 Mol. Wasserstoff auf 1 Mol. Sauerstoff, das Ammoniak aus 3 Mol. Wasserstoff auf 1 Mol. Stickstoff, das Stickoxydul aus 2 und das Stickoxyd aus 1 Mol. Stickstoff auf 1 Mol. Sauerstoff zusammensetzen. Dieser Betrachtungsweise scheint sich Etwas entgegenzustellen: daß die Summen der Gewichte der sich zu diesen Verbindungen vereinigenden Molecüle nicht die Moleculargewichte der Verbindungen geben; denn nach dem Verhältnisse der specifischen Gewichte für den elastisch-flüssigen Zustand ist das Moleculargewicht des Wassers, immer bezogen auf das des Wasserstoffs als Einheit, nicht 17 sondern 8,5,

das des Ammoniaks nicht 16 sondern 8 u. s. w. Aber auch Das lasse sich im Einklange mit jener Annahme ganz gut erklären: durch die Voraussetzung nämlich, daß die constituirenden Molecüle jedes unzerlegbaren Gases nicht je aus Einem Elementarmolecul bestehen sondern aus einer gewissen Anzahl unter sich durch Anziehung zusammengehaltener Elementarmolecüle, von welcher bei dem Eingehen in chemische Verbindung die Hälfte, ein Viertel u. s. w. sich mit den in einem constituirenden Molecül eines anderen Gases enthaltenen Elementarmolecülen oder auch mit der Hälfte, dem Viertel u. s. w. der Anzahl derselben vereinigen kann. Versteht man unter Molecülen schlechthin die bestimmter als constituirende oder integrirende Molecüle bezeichneten Vereinigungen von s. g. Elementarmolecülen, so treten zur Bildung von 1 Mol. Wasser 1 Mol. Wasserstoff und ½ Mol. Sauerstoff, zur Bildung von 1 Mol. Ammoniak ³/₂ Mol. Wasserstoff und ½ Mol. Stickstoff zusammen, u. s. w.; wenn zwei Gase sich nach gleichen Volumen und ohne daß Volumverminderung eintritt zu einer gasförmigen Verbindung vereinigen, setzt sich jedes Molecul der letzteren aus ½ Mol. des einen und ½ Mol. des anderen Bestandtheiles zusammen. Das erörtert Avogadro an einer Reihe von Beispielen, unter Hervorhebung Dessen, in was seine Betrachtungsweise von der Dalton's verschieden ist. Klar, wenn auch nicht in der später gebräuchlich gewordenen Weise ausgedrückt, ist von ihm seine Ansicht als dahin gehend dargelegt, daß, während Dalton für jeden Körper Eine Art kleinster Theilchen oder Atome annimmt, die als gleichartige eine wahrnehmbare Menge eines Körpers zusammensetzen und mit ungleichartigen sich zu chemischen Verbindungen vereinigen, Avogadro die Theilchen eines elementaren Gases, auf deren Abstand das Volum desselben beruht, von denjenigen noch kleineren Theilchen derselben Substanz unterscheidet, welche die ersteren Theilchen zusammensetzen und mit andersartigen zu chemischen Verbindungen zusammentreten; die ersteren Theilchen (unsere Molecüle) sind die bei ihm als constituirende oder integrirende Molecüle, die letzteren (unsere Atome) die als Ele-

mentarmolecüle bezeichneten. Die relativen Gewichte der constituirenden Molecüle sind die Gewichte der Volumeinheit für den Gaszustand und werden von ihm angegeben, bezogen auf das des Wasserstoffs als Einheit; das Gewicht des constituirenden Moleculs einer Verbindung ist die Summe der Gewichte der zur Bildung derselben zusammentretenden Molecüle, dividirt durch die Anzahl der Volumeinheiten, welche die resultirende Verbindung im Gaszustand erfüllt. Direct können die relativen Gewichte der constituirenden Molecüle für die Körper bestimmt werden, deren specifisches Gewicht für den Gaszustand zu ermitteln ist (zu den schon angeführten Moleculargewichten kommt darauf hin bei Avogadro u. a. auch noch das des Chlors = 32,8, das der Chlorwasserstoffsäure = 17,4, das der schwefligen Säure = 30,9, das der Kohlensäure = 20,7, das des Kohlenoxyds = 13,2); indirect können sie abgeleitet werden aus der Annahme der Molecularverhältnisse gewisser Verbindungen auf Grund von Analogien und der Kenntniß der entsprechenden Gewichtsverhältnisse. Da z. B. in mehreren Fällen bei der Vereinigung von 2 Mol. eines Gases mit 1 Mol. eines anderen 2 Mol. gasförmiger Verbindung resultiren, d. h. das Volum des einen Gases bei der Vereinigung mit einem halb so großen Volum des anderen ungeändert bleibe, und dieses Constantbleiben des Volumes für den Uebergang des Sauerstoffs in schweflige Säure und in Kohlensäure constatirt sei, so habe man für diese Verbindungen anzunehmen, sie bilden sich aus 1 Mol. Schwefel resp. 1 Mol. Kohlenstoff und 2 Mol. Sauerstoff, und die bekannte quantitative Zusammensetzung dieser Säuren ergebe dann das Moleculargewicht des Schwefels = 31,7, das des Kohlenstoffs = 11,4, und mit dem letzteren Resultate stehe weiter in Einklang, daß bei der Bildung des Kohlenoxyds Vereinigung von gleich vielen Molecülen der Bestandtheile oder von gleichen Volumen derselben ohne Condensation, so wie Dies auch für andere solche Fälle gefunden sei, statthaben würde. Avogadro geht dann noch weiter, und glaubt auch für Oxyde, deren Moleculargewicht er nicht kennt,

das Verhältniß, nach welchem sich bei ihrer Bildung die Molecüle ihrer Bestandtheile vereinigen, auf Grund von Analogien vermuthungsweise ableiten zu können; aber es würde zu weit führen, wollte ich specieller auch darüber berichten, welche (von ihm selbst als weniger sichere betrachtete) Moleculargewichte er verschiedenen Metallen beigelegt hat. Nur Das habe ich noch anzugeben, daß er sich gegen Gay-Lussac's Ansicht (vgl. S. 338) ausspricht, daß allgemein neutrale Salze aus gleichen Volumen Säure und Base, diese gasförmig gedacht, d. h. aus gleich vielen Molecülen derselben sich zusammensetzen. — So viel bezüglich der Bestimmung der relativen Gewichte der constituirenden oder integrirenden Molecüle der Körper, welche zugleich mit der Aufsuchung der Zusammensetzung der Molecüle von Verbindungen aus Molecülen resp. Bruchtheilen der Molecüle der Bestandtheile der eigentliche Gegenstand von Avogadro's Untersuchung ist. Ungleich weniger deutlich und der Ueberschrift seiner Abhandlung (vgl. S. 349) kaum entsprechend ist, was er über die Gewichte der s. g. Elementarmolecüle sagt, aus welchen sich seiner Ansicht nach auch die constituirenden Molecüle der unzerlegbaren Körper zusammensetzen. Darüber, wie viele solcher Elementarmolecüle er in einem constituirenden annehme, und ob bei verschiedenen Elementen immer eine gleich große Anzahl, hat er sich nicht ausgesprochen; zu vermuthen, daß er das Letztere gemeint habe, bietet seine Abhandlung nur unsicheren Anhalt.

Der Inhalt dieser Abhandlung, auf welche wir jetzt als eine Grundlage für die Bestimmung der Moleculargewichte, für die Unterscheidung zwischen Molecülen und Atomen abgebend zurückblicken, blieb damals ohne jeglichen Einfluß auf die Gestaltung der Lehre von den Verbindungsverhältnissen der Körper; er wurde kaum beachtet. Das beruhte einigermaßen darauf, daß zu jener Zeit, wo eben erst die Chemiker angefangen hatten sich mit der Zurückführung der Zusammensetzungsverhältnisse der Verbindungen auf die relativen Gewichte der kleinsten Theilchen der Bestandtheile zu beschäftigen, die Unterscheid-

ung von zweierlei Arten solcher Theilchen — physikalisch kleinster und chemisch kleinerer, wie später deutlicher als damals unterschieden wurde — diese Lehre eher zu compliciren als verständlicher zu machen schien. Aber gewiß beruhte es noch mehr darauf, daß Avogadro's Theorie dargelegt wurde, ohne irgend welche neue Thatsachen zu bringen. Wäre die Aufstellung seiner Theorie mit der Angabe und dem Nachweis von so wichtigem Thatsächlichem, wie es in Gay-Lussac's Volumgesetz den Chemikern geboten wurde, verknüpft gewesen oder hätte sie nur zu der experimentalen Entscheidung als wichtig betrachteter Fragen Veranlassung gegeben, so würde seine Mittheilung nicht so gänzlich vernachlässigt geblieben sein, wie Dies der Fall war: als eine rein speculative Beschäftigung mit einem der Chemie zugehörigen Gegenstande Seitens eines Mannes, von welchem auf diesem Gebiete des Wissens keine anderen Arbeiten bekannt waren, die zu der Beachtung jeder von ihm ausgesprochenen Ansicht veranlaßt hätten. Avogadro's Untersuchung, welche in Frankreich veröffentlicht wurde, erregte selbst hier so wenig Aufmerksamkeit, daß Ampère einige Jahre später erst nach der Abfassung einer Abhandlung, in welcher er eine ähnliche Betrachtungsweise entwickelte, von ihr Kenntniß erhielt; und wiederum gewann auch Ampère, der doch schon als Mathematiker sich einen angesehenen Namen gemacht hatte und den Fortschritten der Chemie mit Interesse folgte, dieser Betrachtungsweise unter den Chemikern zunächst noch nicht Anhänger.

Ampère veröffentlichte 1814*) in der Form eines Briefes an Berthollet, als Auszug aus einer damals vorbereiteten größeren Arbeit, einen Aufsatz „über die Bestimmung der Proportionen, in welchen sich die Körper vereinigen nach der Zahl und der Anordnung (disposition respective) der Molecüle, aus welchen ihre integrirenden Partikel zusammengesetzt sind.“ Auch er geht von Gay-Lussac's Entdeckung aus, welche ihm zu

*) Annales de chimie, T. XC, p. 43.

der Erfassung einer Theorie Veranlassung gegeben habe, die nicht nur die von diesem Chemiker gefundenen Thatsachen und die nachher gefundenen ähnlichen erkläre, sondern sich auch auf die Bestimmung der Proportionen einer großen Anzahl anderer, unter gewöhnlichen Umständen nicht gasförmiger Verbindungen anwenden lasse. Physikalische Betrachtungen, legt er nun dar, führen dazu, die Körper als aus allerkleinsten Theilchen zusammengesetzt zu betrachten, welche durch die ihnen eigenthümlichen Attractions- und Repulsionskräfte in Abständen von einander gehalten werden, die im Verhältnisse zu den Dimensionen dieser Theilchen unendlich groß sind; die Formen dieser Theilchen, die Ampère als Molecüle bezeichnet, üben also keinen Einfluß aus auf die Erscheinungen, welche die aus ihnen zusammengesetzten Körper zeigen, und die Erklärung dieser Erscheinungen muß man darin suchen, in welcher Weise sich diese Molecüle zu Dem gruppiren, was Ampère eine Partikel nennt. Jede Partikel sei hiernach als eine Vereinigung einer bestimmten Anzahl von Molecülen in bestimmter Stellung derselben zu betrachten, einen Raum einschließend, welcher unvergleichlich viel größer sei als das Volum der Molecüle; und damit dieser Raum drei unter sich vergleichbare Dimensionen habe, müssen in einer Partikel mindestens vier Molecüle vereinigt sein. Nach zwei Richtungen entwickelt nun Ampère weiter seine Ansichten: einerseits bezüglich des relativen Gewichtes der Partikel — kaum nöthig ist die Bemerkung, daß diese den jetzt als Molecüle bezeichneten Theilchen entsprechen — und der Zahl der in denselben enthaltenen Molecüle — welche letzteren Theilchen wir jetzt Atome nennen*) —, und andererseits be-

*) Ampère selbst hat später die letztere Bezeichnung, und die Ausdrücke Partikel und Molecüle in anderer Bedeutung als früher gebraucht. 1835 (Annales de chimie et de physique, T. LVIII, p. 432) verstand er unter einer Partikel ein unendlich kleines Theilchen eines Körpers, welchem noch der Aggregatzustand des letzteren zukomme; die Partikel bestehen aus Molecülen (von diesen enthalten gleiche Volume verschiedener Gase eine gleich große Anzahl), und diese aus Atomen (die Zahl und die Stellung der letzteren bedinge die Form des Moleculs).

züglich der Stellung, welche den letzteren in den Partikeln zukomme und die Form der Partikel bedinge; ich darf hier nur über das in ersterer Beziehung von ihm Gelehrte etwas eingehender berichten. Für die Ermittelung der relativen Gewichte der Partikel geht Ampère von der Voraussetzung aus, daß in allen Gasen bei derselben Temperatur und demselben Druck der Abstand zwischen den Partikeln gleich groß sei. Er sagt, daß theoretische Gründe ihm diese Voraussetzung zu unterstützen scheinen, ohne sie jedoch namhaft zu machen (auch er spricht hier nicht davon, daß das gleiche Verhalten der Gase bei Temperatur- und Druckänderungen einen solchen Grund abgebe); er betont vielmehr, daß seine Hypothese erst durch die Uebereinstimmung der Folgerungen aus ihr mit allen Beobachtungsresultaten einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erlange. Gleiche Volume der verschiedenen Gase repräsentiren nach dieser Hypothese gleich viele Partikel, und aus dem über die Volumzusammensetzung gasförmiger Verbindungen aus gasförmigen Bestandtheilen Bekannten ergiebt sich, nach welchem Verhältniß eine Partikel einer Verbindung aus Partikeln der Bestandtheile oder Bruchtheilen derselben zusammengesetzt ist: 1 Part. Stickoxyd aus ½ Part. Stickstoff und ½ Part. Sauerstoff, 1 Part. Chlorkohlenoxyd aus 1 Part. Chlor und 1 Part. Kohlenoxyd, 1 Part. Wasser aus ½ Part. Sauerstoff und 1 Part. Wasserstoff, 1 Part. Ammoniak aus ½ Part. Stickstoff und 3/2 Part. Wasserstoff, u. s. w. Mache man die einfachste und nach den Consequenzen zulässige Annahme, daß die Partikel des Sauerstoffs, des Stickstoffs und des Wasserstoffs aus je 4 s. g. Molecülen zusammengesetzt seien, so ergebe sich, daß 1 Partikel Stickoxyd 2 Mol. Sauerstoff und 2 Mol. Stickstoff enthalte, u. s. w. Aber für das Chlor müsse man, nach Dem was über die Verbindungen desselben bekannt sei, in jeder Partikel 8 Molecüle annehmen. Ampère wendet sich dann zu der Betrachtung, welche regelmäßige oder symmetrische Formen für einfacher zusammengesetzte Partikel, so daß die in diesen enthaltenen Molecüle die Ecken der Formen markiren, vorausgesehen werden können; in diese Be-

...tung darf ich ihm hier nicht folgen, aber ohne mich allzu ...r in Einzelheiten einzulassen kann ich auch hier nicht darüber ...richten, wie er für Körper, welche nicht gasförmig untersucht werden können und für deren Partikel er nicht das Gewicht noch (nach den von ihm für einzelne Elemente gemachten Annahmen) die Molecularzusammensetzung kennt, sich auf weitergehende Vermuthungen einläßt: daß man Voraussetzungen darüber zu machen habe, welche Formen und Molecularanzahlen den Partikeln von Verbindungen zukommen und in welchem Verhältnisse die Zahlen der darin enthaltenen Molecüle stehen, und daß man dann aus den Ergebnissen der Analysen auf das Verhältniß der Moleculgewichte der Bestandtheile schließen könne. Was er hierüber gesagt hat, was er bezüglich der Zusammensetzung einzelner Verbindungen als aus seinen Vorstellungen voraussehbar und durch Beobachtungen bereits bestätigt angeführt hat, übte nicht bloß damals keinen Einfluß darauf aus, welche theoretische Lehren über die chemischen Proportionen und auf was sie beruhen Geltung hatten oder fanden, sondern auch später kamen in der Chemie keine Ansichten in Aufnahme, die an den letztbesprochenen Theil der Ampère'schen Forschung wieder angeknüpft hätten. Und damit fällt der Grund weg, welcher mich zu etwas ausführlicherer Besprechung des anderen Theiles seiner Betrachtungen und der vorausgehenden von Avogadro veranlaßt hat.

Die Unterscheidung von mehrerlei Arten von Theilchen der Körper: solcher, auf deren Zahl und Abstand das Volum einer gewissen Menge eines Gases beruhe, und solcher, aus welchen sich die ersteren zusammensetzen, — diese von Avogadro und von Ampère behufs consequenter Deutung der von Gay-Lussac erhaltenen Resultate gemachte Unterscheidung fand bei den Chemikern keinen Anklang. Nur Eine Art kleinster Theilchen nahmen mit Dalton auch die anderen Repräsentanten unserer Wissenschaft an, welche damals der atomistischen Theorie

zustimmten. Die von Gay-Lussac gefundenen Resultate wurden dabei von ihnen anerkannt und benutzt, entweder in der Art, daß man jetzt die Verbindungsverhältnisse der Gase nach Volum genauer kenne und bei Kenntniß der specifischen Gewichte derselben auch auf die Zusammensetzung der Verbindungen nach Gewicht mit größerer Sicherheit schließen könne als früher, und daß man die Atomgewichte der Körper als in einfachen Beziehungen zu den specifischen Gewichten derselben für die Gasform stehend zu betrachten habe, oder in der Art, daß man die Gewichte gleicher Volume gewisser Gase als geradezu die relativen Gewichte der Atome derselben ausdrückend annahm.

Die in der nächsten Zeit nach der Aufstellung der atomistischen Theorie durch Dalton ausgeführten Arbeiten verschiedener Chemiker über die Gewichte, welche den Atomen der Elemente und der Verbindungen derselben beizulegen seien, greifen mehrfach in einander ein. Selbst wenn ich mich hier auf die Besprechung der Ansichten nur weniger Forscher beschränke, welche ganz vorzugsweise bei Vielen Zustimmung fanden, würde es verwirrend sein, wollte ich in streng chronologischer Ordnung über die uns hier in Betracht kommenden Publicationen berichten, da dabei der Ueberblick über die von demselben Forscher nach einander gemachten und unter sich in engerem Zusammenhange stehenden Mittheilungen noch mehr gestört würde, als es ohnehin unvermeidlich ist.

Für die Erkenntniß von Gesetzmäßigkeiten in den Zusammensetzungsverhältnissen der chemischen Verbindungen, so weit solche Erkenntniß durch experimentale Untersuchungen erlangt werden kann, hatte schon vor dem Bekanntwerden von Dalton's und Gay-Lussac's Resultaten und seitdem Berzelius unausgesetzt gewirkt, alles Das findend und nachweisend, an was S. 319 ff. erinnert wurde; aber erst etwas später ging er darauf ein, alle Ergebnisse der von ihm und Anderen ausgeführten Untersuchungen unter dem Gesichtspunkte der atomistischen Theorie in derjenigen Ausbildung der letzteren, welche ihm als

die richtige erschien, zusammenzufassen. Er kam namentlich bezüglich einzelner Atomgewichtsverhältnisse zu anderen Folgerungen als Dalton. — An den Ansichten des Letzteren, was die Principien der Atomgewichtsermittelungen betrifft, hielten dagegen Andere fest, und unter diesen ist hier namentlich Th. Thomson zu nennen, welcher frühe mit Dalton's Theorie vertraut geworden war, sie zuerst bekannt gemacht und für einzelnes in ihr Enthaltene Beweise beigebracht hatte (vgl. S. 294 und 296). Thomson war dann unablässig bemüht, die den Atomen der verschiedenen Körper beizulegenden Gewichte aus dem ihm über die Zusammensetzung der Verbindungen bekannt Gewordenen genauer zu bestimmen. Bei den Resultaten, welche sich ihm 1808 und 1810 bezüglich der Atomgewichte einer Anzahl von Säuren und Basen ergaben, wie bei anderen früheren Mittheilungen von ihm halten wir uns hier nicht auf, aber seiner 1813 veröffentlichten Abhandlung über die Dalton'sche Theorie der bestimmten Proportionen in chemischen Verbindungen *) ist hier zu gedenken, um des Einflusses willen, welchen sie für die Verbreitung dieser Theorie und die Annahme gewisser Atomgewichtsverhältnisse ausgeübt hat. Aus seiner Darlegung der Grundgedanken Dalton's hebe ich nur hervor, daß er die von dem Letzteren für die Beurtheilung des atomistischen Zusammensetzungsverhältnisses von Verbindungen gegebenen Regeln (vgl. S. 346) als richtige anerkennt und etwas undeutlich auch davon spricht, das Verhältniß der Atomgewichte zweier Elemente lasse sich ermitteln durch Aufsuchen der kleinsten Mengen derselben, die in ihren Verbindungen (es ist nicht angegeben, in welchen Mengen der letzteren) enthalten seien. Welche Betrachtungen er auch anstellt, kommt er zu dem Resultate, daß die Gewichte von 1 At. Sauerstoff und 1 At. Wasserstoff im Verhältnisse von 7,5 zu 1 stehen, und das Volumverhältniß der beiden Gase bei der Wasserbildung zeigt ihm, daß ein gewisses Volum Wasserstoff nur halb so viele Atome enthalte, als ein gleiches

*) In seinen Annals of Philosophy, Vol. II, p. 32, 109, 167, 293.

Volum Sauerstoff. Diese beiden Elemente geben ihm dann die Ausgangspunkte für die Bestimmung der Atomgewichte anderer ab: unter Annahme solcher Atomgewichte für die verschiedenen Elemente, daß in den Verbindungen der letzteren mit Sauerstoff oder Wasserstoff auf 1 Atom des einen Bestandtheiles immer eine ganze Zahl von Atomen des anderen komme (wie denn auch die Verbindungen, welche nach Dalton's so eben in Erinnerung gebrachten Regeln als zwischen zwei Elementen vorkommende anzunehmen sind, durchweg in einem Atom 1 At. eines Elementes enthalten). Das Gay-Lussac'sche Volumgesetz half für die Ermittelung der Atomgewichtsverhältnisse Nichts mit; es sei genügend nachgewiesen, meinte zwar Thomson, und stehe offenbar in Verknüpfung mit Dalton's Theorie, aber wenn er dabei sagte, es sei schön und einfach, so fügte er doch nur hinzu: und von großem Nutzen für die praktische Chemie, ohne ihm weiter Bedeutung auch für die theoretische zuzugestehen. — Die Atomgewichte bezog er jetzt nicht mehr auf das des Wasserstoffs als Einheit, sondern sich anschließend an Wollaston und Berzelius, welche damals bereits die Vergleichung der Atomgewichte anderer Elemente mit dem des Sauerstoffs zweckmäßiger fanden, that Dies nun auch Thomson, welcher zunächst hervorhob, daß factisch die Atomgewichte der meisten Elemente aus der Zusammensetzung von Sauerstoffverbindungen der letzteren abgeleitet werden, und der Sauerstoff in eine größere Zahl von Verbindungen eingehe, als irgend ein anderer bekannter Körper. Er setzte das Atomgewicht des Sauerstoffs = 1, und den von ihm dann mit den nöthigen Motivirungen mitgetheilten Tabellen entnehme ich die folgenden Atomgewichtsbestimmungen für einige vorzugsweise wichtige Elemente, wobei ich um der Abkürzung willen schon die später erst eingeführten Zeichen gebrauche und zu besserer Beurtheilung auch die auf O = 8 bezogenen entsprechenden Zahlen in Klammern beisetze:

Cu 8,000 (64,00)
6,666 (53,33)
5 (117,64)
974 (207,79)
4,315 (34,52)

..n Thomson da-
. wie ihre Annahme
..dung, in den Atomen
. einen Bestandtheil 1 Atom
, ausdrücklich als eine Grund-
..chgeführt in allen von Thom-
..n Zusammensetzungsverhältnissen,
..ei Dalton*) der Fall gewesen war.
. für Stickoxydul, Stickoxyd, salpetrige
..ersäure 2N + O, N + O, N + 2O und
..oniak N + 2H. Mit dem Verhältniß K + O
K + 3O für ein Kaliumhyperoxyd vereinbar,
..on wird das Verhältniß Na + 2O um eines
.. Na + 3O willen beigelegt. Für das Blei wird
..hende Atomgewicht angenommen, weil dann drei be-
: Oxyden desselben die Verhältnisse Pb + 2O, Pb + 3O
..b + 4O zukommen; dem Zink das obenstehende Atom-
..ht, weil dann das Verhältniß des einzigen bekannten Oxyds
..selben durch Zn + O ausgedrückt ist. Dalton hatte für die
..alischen und erdigen Basen solche Atomgewichte angenommen,
..ß dieselben auch Neutralisationsgewichte seien; bei Thomson
..t Dies nicht mehr der Fall. Aehnliche Verbindungen erhalten
nach dem Letzteren öfters verschiedene atomistische Zusammen-
setzungsverhältnisse: auf 1 At. Base kommen z. B. in den
neutralen Salzen von Kali und Zinkoxyd 1, in denen von
Natron und Bleioxyd 2 At. Säure. — In seiner Abhandlung

*) welcher z. B. 1808 (vgl. S. 299, Anmerk.) nach den damals von ihm angenommenen Atomgewichten 1 At. salpetrige Säure als aus 2 At. Stickstoff und 3 At. Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet hatte; er war indessen der Ansicht, 1 At. salpetrige Säure bestehe aus 1 At. Stickoxyd und 1 At. Salpetersäure.

ist noch Etwas als bemerkenswerth hervorgehoben: setze man das Atomgewicht des Sauerstoffs = 1, so finde man die Atomgewichte von acht Elementen durch ganze Zahlen ausgedrückt; aber nur für Ein Element sei dieses Gewicht ein Multiplum nach einer ganzen Zahl von dem des Wasserstoffs, und halte man daran fest, das letztere = 1 zu setzen, so bekomme man für die Atomgewichte fast aller anderen Elemente Zahlen mit Bruchziffern.

Ich habe mit dem Vorhergehenden zu der Gewinnung einer richtigeren Vorstellung darüber beitragen wollen, wie weit in der Ermittelung der Atomgewichte der Elemente und der atomistischen Zusammensetzung von Verbindungen der bedeutendste Anhänger der atomistischen Theorie in England im Anschluß an Dalton's Ansichten und von Berzelius', Gay-Lussac's u. A. Untersuchungen nur die damals bekannten Versuchsresultate benutzend 1813 kam*). Mit den hierbei erlangten Folgerungen sind die von Berzelius zu derselben Zeit gewonnenen eben so wohl zu vergleichen, als mit den von ihm selbst und von Anderen später nach Erkenntniß von noch mehr Thatsachen für richtig gehaltenen.

Schon 1813 sprach sich Berzelius dafür aus, daß man für die Angabe der Zusammensetzung der Körper von Gay-Lussac's Entdeckung der Verbindung von Gasen nach einfachen Volumverhältnissen auszugehen habe. In einer Abhandlung über die Natur des Stickstoffs, des Wasserstoffs und des Ammoniaks erläuterte er gelegentlich**), in welcher Weise er die bestimmten Proportionen von Verbindungen ausdrücke. Bekannt sei, daß mit 1 Volum eines gasförmigen Körpers sich 1, 2, 3

---

*) Deßhalb habe ich hier nicht darauf einzugehen, daß Thomson schon von 1814 an in den Fortsetzungen zu seiner S. 359 citirten Abhandlung das Atomgewicht einzelner Elemente (zunächst das des Stickstoffs), namentlich auf Grund von neueren Untersuchungen Berzelius', anders annahm als vorher.

**) Annals of Philosophy, Vol. II, p. 359.

u. s. w. Volume eines anderen Gases vereinigen. Bestimme man die Gewichte der Körper, welche gleichen Volumen derselben für den gasförmigen Zustand zukommen, so habe man die Gewichte dieser Körper, die nach einfachen Verhältnissen zu Verbindungen zusammentreten, und zweckmäßig beziehe man diese Gewichte auf das des Sauerstoffs, da der letztere den Angelpunkt der Chemie abgebe und in die meisten Verbindungen eingehe; es sei klar, daß man damit auf Dasselbe komme, was Dalton's Atomgewichte seien, aber er (Berzelius) habe den Vortheil, seine Zahlen nicht auf eine Hypothese sondern auf eine gut bekannte und bewiesene Thatsache zu gründen. Die den verschiedenen Elementen hiernach zukommenden Gewichte lasse er durch die chemischen Zeichen für die ersteren: S, Sn, C, Cu u. s. w. repräsentirt sein, und damit habe man alles zum Schreiben und Verstehen seiner chemischen Formeln Nöthige. Das Einzige, was zu allgemeinerer Anwendung derselben übrig bleibe, sei, das specifische Gewicht der Körper für den Gaszustand genau zu ermitteln, und damit wolle er sich in einer nachfolgenden Abhandlung beschäftigen.

Dieses Einzige war nun allerdings noch recht viel, gerade für diejenigen Elemente, welche Berzelius da als Beispiele für die Beilegung chemischer Zeichen namhaft machte. — Die versprochene Abhandlung erschien bald*), als ein „Versuch über die Ursache der chemischen Proportionen und über einige auf sie bezügliche Umstände, nebst einem kurzen und bequemen Verfahren, sie auszudrücken". Berzelius begann sie mit der Besprechung, wie sich Berthollet's Verwandtschaftstheorie zu den Gesetzen der chemischen Proportionen stelle, und äußerte sich dahin, daß die Ansichten Berthollet's über die Wirkungen der Körper im Verhältniß ihrer chemischen Massen u. s. w. (vgl. S. 228 ff.) mit der Anerkennung dieser Gesetze keineswegs unverträglich seien, so lange es sich nur darum handle, wie die

*) Annals of Philosophy, Vol II, p. 443.

Körper in Lösungen auf einander einwirken*). — Er wendete sich dann zu der Betrachtung der Ursache der chemischen Proportionen. Hier trat er der atomistischen Theorie als der wahrscheinlichsten und der den Erfahrungen am Meisten entsprechenden bei. Er legte seine Auffassung derselben dar: Die Körper bestehen aus kleinsten Theilchen oder Atomen, welche nicht mechanisch weiter theilbar sind. Die Atome aller Körper sind als kugelförmig und gleich groß anzunehmen. Zu wahrnehmbaren Massen lagern sich gleichartige Atome zusammen, zu chemischen Verbindungen vereinigen sich ungleichartige, so daß sie sich berühren und unter Ausgleichung der ihnen anhaftenden entgegengesetzten Electricitäten. Ein zusammengesetztes Atom könne nicht kugelförmig sein, sondern in ihm seien die es zusammensetzenden Atome linear oder nach zwei oder drei Dimensionen geordnet. Zusammengesetzte Atome, die aus zwei Elementen gebildet sind, heißen erster Ordnung; aus mehr Elementen gebildete kommen nur in organischen Substanzen oder aus solchen erhaltenen vor und werden organische genannt; aus zwei oder mehr zusammengesetzten Atomen erster Ordnung gebildete heißen zweiter Ordnung. Ein zusammengesetztes Atom erster Ordnung könne auf 1 Atom des einen Elementes höchstens 12 Atome des anderen enthalten, da höchstens 12 Kugeln Eine von gleicher Größe berühren können. Es widerstreite vernünftiger Ueberlegung, wenn man ein zusammengesetztes Atom der ersten Ordnung als aus 2 oder mehr Atomen A und 2 oder mehr Atomen B (z. B. als aus 2A + 2B, 2A + 3B, 7A + 7B u. s. w.) zusammengesetzt betrachten wolle, denn da sei kein Grund dafür zu ersehen, weßhalb ein so zusammengesetztes Atom nicht schon mechanisch zu mehreren einfacheren getheilt werden könne, und mit solchen Zusammensetzungsverhältnissen sei das Statthaben bestimmter Pro-

*) Auf diese Unterscheidung verschiedener, früher gemeinsam behandelter Gegenstände (vgl. S. 243), wie sie in ähnlicher Weise auch Gay-Lussac in der S. 337 besprochenen Abhandlung gemacht hatte, kam Berzelius auch später, z. B. 1818 in seinem Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen zurück.

portionen fast ganz unverträglich. Also müsse für jede Verbindung aus zwei Elementen angenommen werden, daß in ihrem Atom von dem einen 1 Atom enthalten sei. Berzelius sah die Schwierigkeit der Durchführung dieser ihm als nothwendig erscheinenden Ansicht wohl ein; in einzelnen Fällen half er sich damit, daß er die aus 1 At. A + 1 At. B zusammengesetzte Verbindung zweier Elemente als noch unbekannt betrachtete (da z. B. für dieselbe Menge Eisen die Sauerstoffmengen im Oxydul und im Oxyd sich wie 2 zu 3 verhalten, sei das Oxydul als Fe + 2O, das Oxyd als Fe + 3O zu betrachten und die Existenz einer Verbindung Fe + O zu vermuthen), aber für andere erklärte er doch selbst, er wisse sie noch nicht mit der atomistischen Theorie, d. h. seiner Auffassung derselben, in Einklang zu bringen. — Dann zog er die Verbindung der Gase nach Volum in Betracht. Das von Gay-Lussac entdeckte Gesetz würde ein für alle Körper unter den Umständen gültiges sein, unter welchen sie alle gasförmig wären. Es entspreche dieses Gesetz ganz dem für die Vereinigung der Körper nach Atomen Dargelegten; das Verbindungsverhältniß 1 Vol. eines Gases mit 1½ eines anderen komme bei elementaren Körpern nie vor, sei für zusammengesetzte allerdings manchmal noch anzunehmen, aber theoretisch sei die Voraussetzung unzulässig, daß sich 2 Vol. A mit 3 u. s. w. Vol. B verbinden, denn sonst sehe man nicht ein, weßhalb nicht auch 4 Vol. A sich mit 5 Vol. B, 9 Vol. A sich mit 9 Vol. B u. s. w. verbinden sollten; auch hier müsse immer 1 Volum des einen Bestandtheiles als in Verbindung eingehend gedacht werden. Beide Betrachtungsweisen für die Zusammensetzung der Verbindungen stimmen also überein; was nach der einen ein Atom genannt werde, sei nach der anderen ein Volum, und man habe elementare Volume und zusammengesetzte Volume erster und zweiter Ordnung zu unterscheiden. Die Volumtheorie habe der Atomtheorie gegenüber den Vortheil, auf eine gut nachgewiesene Thatsache und nicht auf eine Hypothese gegründet zu sein, und nur den Nachtheil, daß Körper existiren, welche man sich unmöglich in Gasform denken könne. Die Zusammen-

setzung der Körper nach Gewicht lasse sich am Besten so ausdrücken, daß man angebe, wie viele Volume der Bestandtheile zusammengetreten seien; dazu müsse man die specifischen Gewichte der Elemente in Gasform, d. h. die Gewichte der Volumeinheit kennen, und diese Gewichte beziehe man am Besten auf das des Sauerstoffs. Directe Bestimmung des Verhältnisses dieser Gewichte lassen unter den Elementen nur Sauerstoff und Wasserstoff zu (Stickstoff und Chlor wurden damals noch von Berzelius als zusammengesetzte Körper betrachtet); für alle anderen Elemente sei die Ermittelung nur indirect möglich. Was Berzelius nun als Anhaltspunkte für diese indirecte Ermittelung gewährend hinstellte, beruhte, so weit eine Begründung versucht wurde, fast durchweg auf der Voraussetzung, daß die Volum-Zusammensetzung von Verbindungen oder von dafür gehaltenen Körpern bereits bekannt sei; so z. B. die Behauptung, daß bei der Vereinigung gleicher Volume von Elementen vorzugsweise indifferent sich verhaltende Verbindungen resultiren, und alle Sauerstoffverbindungen, welche durch kräftigere Verwandtschaft charakterisirt seien, mehrere Volume Sauerstoff auf 1 Volum des anderen Elementes enthalten, oder die, daß in neutralen Salzen auf 1 Vol. des mit x Vol. Sauerstoff zur Base vereinigten Elementes x Vol. des mit Sauerstoff die Säure bildenden Elementes anzunehmen seien. — In den 1814*) veröffentlichten Fortsetzungen dieser Untersuchung ging Berzelius nach der Erläuterung der von ihm gebrauchten Zeichen und Formeln darauf ein, „das Gewicht der elementaren Volume“ — wie er in Uebereinstimmung mit den vorher dargelegten Ansichten Das nannte, was sonst als das Atomgewicht der Elemente zu bezeichnen gewesen wäre — im Verhältnisse zu dem des Sauerstoffs, welches er = 100 setzte, zu bestimmen. Es ist schwer, kurz anzugeben, wie er Das versuchte, aber für uns nothwendig, mindestens für einige Fälle eine Vorstellung darüber zu gewinnen. Für Sauerstoff und Wasserstoff sei das Ver-

*) Annals of Philosophy, Vol. III, p. 51, 93, 244, 353.

hältniß der Volumgewichte experimental bestimmbar. Die Erfahrung, daß öfters 1 Vol. A mit 1 Vol. B 2 Vol. Verbindung und 1 Vol. A mit 2 Vol. B 2 Vol. Verbindung giebt, leite in der Anwendung auf die Volumbeziehungen zwischen Kohlenoxyd resp. Kohlensäure und Sauerstoff dazu, jenes als C + O, diese als C + 2O zu betrachten. Für den Schwefel bestimmte Berzelius das Volumgewicht in der Art, daß er die Mengen Schwefel und Sauerstoff verglich, die sich mit derselben Quantität eines Metalles vereinigen, weil die Constanz des Verhältnisses zwischen diesen Mengen vermuthen lasse, daß dieselben gleichen Volumen im Gaszustand entsprechen; und diese Betrachtung ließ ihn selbst über vermeintliche Anzeigen wegsehen, das Volumgewicht des Schwefels möge doppelt so groß (die Schwefelsäure S + 6O) sein, als sie es ergebe. Auf Grund der Berücksichtigung der einfachen Verhältnisse, welche zwischen den Sauerstoffgehalten der Base und einer Säure in den verschiedenen Salzen der letzteren und zwischen denen der verschiedenen Oxydationsstufen desselben säurebildenden Elementes statthaben, habe man die wasserfreie gedachte Salzsäure als M + 2O, die Salpetersäure als A + 6O zu betrachten, wo M das unbekannte Radical der Salzsäure, A (ich setze zur Vermeidung von Verwechselungen dieses Zeichen statt des von Berzelius gewählten Zeichens N) das der Salpetersäure bedeutet. Das Festhalten an der Ansicht, daß in jeder Verbindung 1 Volum des einen Bestandtheils neben einer ganzen Anzahl von Volumen des anderen enthalten sei, ließ Berzelius die Chromsäure als Cr + 6O betrachten, weil das Chromoxyd dann Cr + 3O sei, während die Molybdänsäure als Mo + 3O betrachtet werden könne, da Dem die Zusammensetzung des anderen bekannten Molybdänoxydes, dann Mo + 2O, nicht widerspreche. Doch unterdrückte Berzelius nicht die Vermuthung, der Molybdänsäure könne auch dasselbe Zusammensetzungsverhältniß zukommen wie der Chromsäure; denn ohne daß er es als Princip ausgesprochen und consequent durchgeführt hätte, kam für Berzelius damals schon ernstlich in Betracht, für analoge Ver-

bindungen seien übereinstimmende Zusammensetzungsverhältnisse wahrscheinlich. Leiteten ihn die verschiedenen Oxydationsstufen des Eisens (vgl. S. 365), des Kupfers, des Blei's, des Natriums dazu, das Eisenoxydul, das Kupferoxyd, das Bleioxyd und das Natron als Verbindungen aus 1 Vol. Metall mit 2 Vol. Sauerstoff zu betrachten, so war es offenbar nur Rücksicht auf die Zutheilung desselben Zusammensetzungsverhältnisses an analoge Verbindungen, welche ihn auch für das Silberoxyd, das Zinkoxyd, das Kali, den Kalk u. s. w. — abweichend von Thomson (vgl. S. 361) — vermuthen ließ, sie enthalten gleichfalls 1 Vol. Metall auf 2 Vol. Sauerstoff; allen diesen Basen wurden ähnliche Formeln beigelegt, und die Zusammensetzung der neutralen Salze aller dieser Basen wurde nun auch übereinstimmender: auf je 1 solches Gewicht, wie es die Formel einer Base ausdrückt, kamen in den meisten neutralen Salzen 2 Formelgewichte Säure. Aber noch mehr Angaben darüber, welche Gesichtspunkte Berzelius 1813 als maßgebend für seine s. g. Volumgewichtsbestimmungen betrachtete, darf ich hier nicht machen, sondern nach Erinnerung daran, daß er da selbst für die s. g. zusammengesetzten Volume unentschieden ließ, wie groß sie seien, und hervorhob, die Formeln der Verbindungen seien keineswegs so wie die Zeichen der Elemente als Gewichte der Volumeinheit im Gaszustand ausdrückend anzusehen, theile ich nur wieder einige seiner Zahlen (und die entsprechenden, auf O = 8 bezogenen) mit:

O	100,0	(8,00)	Mo	601,6	(48,13)	Pb	2597,4	(207,79)
H	6,64	(0,53)	Cr	708,0	(56,64)	Sn	1470,6	(117,65)
C	75,1	(6,01)	Pt	1206,7	(96,54)	Fe	693,6	(55,49)
S	201,0	(16,08)	Ag	2688,2	(215,06)	Ca	510,2	(40,82)
A+O*)	179,5	(14,36)	Hg	2531,6	(202,53)	Na	579,3	(46,34)
M+3O†)	439,6	(35,17)	Cu	806,5	(64,52)	K	978,0	(78,24)

*) Stickstoff. — †) Chlor.

Dieser Auffassung, daß man als die Verbindungsgewichte der Elemente am Passendsten die — direct oder indirect zu ermittelnden — Gewichte der Volumeinheit für den Gaszustand betrachte, blieb Berzelius zunächst treu. Als er 1814 und

1815 die Resultate seiner Untersuchungen über die Zusammensetzung organischer Verbindungen bekannt machte, handelte es sich nach seiner Ausdrucksweise darum, wie viele Volume Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff sich zu einer solchen Verbindung vereinigen. Daß hier lediglich das Wort Volum an die Stelle des Wortes Atom gesetzt und damit von den, für die Durchführung der atomistischen Theorie vorhandenen Schwierigkeiten Nichts beseitigt sei, hoben alsbald Dalton in seinen Bemerkungen zu Berzelius' Versuch über die Ursache der chemischen Proportionen*) und Thomson**) hervor. Der Erstere äußerte sich auch darüber, wie er über die Größe und die Form der kleinsten Theilchen der Körper anders denke, als Berzelius, und was er sonst von den Vorstellungen dieses Chemikers als nicht aus der atomistischen Theorie nothwendig hervorgehend betrachte. Weniger wichtig ist Dies für uns, als die da (1814) von Dalton ausgesprochene Ansicht, daß kein Grund vorhanden sei, die Existenz nur solcher Verbindungen anzunehmen, welche in ihrem Atom von dem einen Bestandtheil 1 Atom enthalten; zugestehend, daß er nach so langer Beschäftigung mit diesem Gegenstande doch manchmal unsicher sei, ob eine Verbindung von einem ihrer Bestandtheile 1 oder 2 Atome enthalte***),

*) Annals of Philosophy, Vol. III, p. 174.

**) Daselbst, Vol. V, p. 11.

***) Noch 1827, in dem Anhange zu dem da veröffentlichten II. Bande seines neuen Systemes erklärte Dalton nach der Erörterung, daß man bei der Beurtheilung, wie viele Atome der Elemente zu gewissen Verbindungen zusammengetreten seien, nicht etwa nur die verschiedenen Verbindungen derselben zwei Elemente sondern alle Verbindungen, welche diese Elemente auch mit anderen bilden, in Betracht zu ziehen habe: so viele Mühe er sich auch gegeben habe, sei er doch durch die, selbst die wichtigsten Elemente betreffenden Resultate so wenig befriedigt, wie durch die von Anderen erhaltenen. So äußerte sich schließlich der Forscher, welcher zuerst die Anzahlen der Atome der Elemente in je einem Atome der Verbindungen aus den Zusammensetzungsverhältnissen der letzteren, und immer nur aus diesen, zu ermitteln versuchte, und dessen früheste Ansichten über diesen Gegenstand mit so großer Zuversicht, als handele es sich um Thatsächliches, ausgesprochen worden waren.

gab er seine Meinung dahin ab, daß allerdings Verbindungen 2A + 3B existiren, wenn sie auch weniger häufig vorkommen und er einzelne derselben als durch die Vereinigung von A + B und A + 2B gebildet ansehe, aber selbst solche Verbindungen seien möglich, deren Atome 2 At. des einen und 2 At. des anderen Bestandtheiles enthalten: das ölbildende Gas könne z. B. 2C + 2H sein. Lebhaft sprach sich Berzelius in seiner Antwort auf Dalton's Bemerkungen*) gegen die letztere Ansicht aus, als durch Nichts unterstützt und die Solidität der ganzen theoretischen Betrachtung gefährdend; er beharrte bei den von ihm vorher dargelegten Ansichten und den Folgerungen aus denselben, und entnahm ein Recht dazu Dem, daß er sich auf eine umfassende Berücksichtigung der für die Zusammensetzung der Verbindungen gefundenen Regelmäßigkeiten stützte; die Beziehung der Zusammensetzung der Körper auf Volume der Bestandtheile sei immerhin mit mehr thatsächlich Nachgewiesenem und zu Controlirendem verknüpft, als die auf Atomgewichte, aber die Volumtheorie und die atomistische oder Corpuscular-Theorie seien im Wesentlichen doch ganz Dasselbe.

Die Angabe der Zusammensetzung der Verbindungen in der Weise, nach welchen Volumverhältnissen die Elemente, gasförmig gedacht, zu ihnen zusammengetreten seien, war jedoch unläugbar dadurch unsicher, daß man nur für so wenige Elemente die Gewichte gleicher Volume von ihnen durch directe Bestimmung kannte und für die anderen auf Vermuthungen angewiesen war. Eine indirecte Ermittelung dieser Gewichte war für einzelne Elemente schon vor Berzelius und gleichzeitig mit Demselben auch von dem Forscher versucht worden, der die Gesetzmäßigkeit in den Volumverhältnissen, nach welchen sich Gase vereinigen, entdeckt hatte; aber seine Folgerungen waren keineswegs mit denen, zu welchen Berzelius kam, übereinstimmend. Gay-Lussac hatte sich 1809 in der Abhandlung,

*) Annals of Philosophy, Vol. V, p. 122.

über welche S. 337 ff. zu berichten war, dahin ausgesprochen, für Elemente, für deren Verbindungen mit Sauerstoff man die Zusammensetzung nach Gewicht kenne, lasse sich eine Schlußfolgerung auf das specifische Gewicht in der Art ziehen, daß man annehme, mit 1 Vol. Sauerstoff sei in diesen Verbindungen 1 oder 2 oder $1/2$ Vol. des anderen Elementes vereinigt; für das Quecksilberoxydul analoge Zusammensetzung nach Volum wie für das Stickoxydul voraussetzend hatte er geschlossen, der Quecksilberdampf sei etwa 12mal dichter als das Sauerstoffgas (Berzelius glaubte dann, er sei 25,3mal dichter). In seiner Abhandlung über das Jod schloß Gay-Lussac 1814*) aus der Voraussetzung, daß diesem ähnliche Verbindungsverhältnisse nach Volum zukommen wie dem Chlor, und nach Ermittelung, wie viel Jod und Sauerstoff sich in Beziehung auf chemische Wirkung entsprechen, die (damals für ihn nicht direct bestimmbare) Dichtigkeit des Joddampfes sei 117,7mal so groß als die des Wasserstoffgases. In einem Anhange zu dieser Abhandlung**) sprach sich Gay-Lussac dahin aus, es sei mit der größten Wahrscheinlichkeit zu vermuthen, daß in der Kohlensäure und in der schwefligen Säure mit dem Sauerstoff ein gleich großes Volum Kohlenstoff- resp. Schwefeldampf verbunden sei, wonach im Verhältnisse zum Volum- oder Atomgewicht des Sauerstoffs das Volumgewicht des Kohlenstoffs oder des Schwefels nur halb so groß wäre, als es Berzelius den von ihm für diese Elemente angenommenen Atomgewichten entsprechend setzte. Auch später***) nahm Gay-Lussac die Dampfdichte des Kohlenstoffs anders an, als Dies Berzelius gethan hatte: bei der Voraussetzung, daß in 1 Vol. Kohlensäure 1 Vol. Kohlenstoffdampf enthalten sei, beharrend zu etwa $3/8$ von der Dichte des Sauerstoffgases, während sie nach Berzelius (vgl.

*) Annales de chimie, T. XCI, p. 5.

**) Daselbst, p. 133 s.

***) So 1815 in seiner Abhandlung über die Blausäure (Annales de chimie, T. XCV, p. 136), so in der über die Zusammensetzung des Alkohols und des Aethers (daselbst, p. 311), u. a.

S. 367 f.) etwa $^6/_4$mal so groß sein sollte als diese; und die erstere Annahme lag den Angaben zu Grunde, welche Gay-Lussac für die Zusammensetzung kohlenstoffhaltiger Verbindungen machte. Er und Berzelius sprachen damals, aber dem eben Gesagten gemäß in nicht übereinstimmender Weise, davon, nach welchen Volumverhältnissen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff u. s. w. zu solchen Verbindungen vereinigt seien.

Berzelius gestand indessen den Vorzug, welchen er bisher der Volumtheorie vor der atomistischen Theorie dafür, wie die Zusammensetzung der Verbindungen auszudrücken sei, gegeben hatte, der ersteren doch nicht lange zu. Vergegenwärtigen wir uns, zu welchen Ansichten er 1818, in dem S. 332 f. schon unter anderem Gesichtspunkte besprochenen Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen gekommen war. Wo er hier über die theoretische Auffassung der chemischen Proportionen und ihrer Ursachen handelt, läßt er die Atome, aus welchen die Körper bestehen, die Gewichte derselben, und für Verbindungen die Verhältnisse, nach welchen die Atome der Bestandtheile zusammengefügt seien, zunächst in Betracht kommen, und die Bezugnahme auf die Volume tritt nun zurück. Die kleinsten Theilchen, aus welchen die Körper bestehen und welche mechanisch nicht weiter theilbar seien, bezeichnet er als Atome, weil dieser Ausdruck der gebräuchlichste sei und seiner eigenen Vorstellung am Besten entspreche; man könne sie auch Partikel, Molecüle, chemische Aequivalente o. a. nennen, welche Ausdrücke hier als ganz Dasselbe bedeutend angeführt werden. Wahrscheinlich sei für die Atome der unzerlegbaren Körper die Kugelform, Nichts zu entscheiden bezüglich der relativen Größe. Daß in einem Atom einer Verbindung aus zwei Elementen 1 At. des einen Bestandtheils enthalten sei, wurde noch als meistens statthabend festgehalten, aber wahrscheinlich sei es ihm doch geworden, daß, wenn auch nur höchst selten, auch andere Verbindungsverhältnisse (2A + 3B z. B.) vorkommen können, deren Annahme er indessen, bis hierüber bestimmter entschieden sei, noch meidet. Für die Vereinigung

gasförmiger Körper nach Volum finde man dieselben Gesetze der bestimmten Proportionen wieder, welche sich für die Vereinigung der Körper nach Gewicht ergeben haben; die Volumentheorie, welche sich mit der ersteren Art der Vereinigung der Körper beschäftige, und die atomistische oder Corpuscular-Theorie führen bezüglich der Verbindungsverhältnisse zu denselben Resultaten, und was in der einen als ein Atom bezeichnet sei, werde in der anderen als ein Volum bezeichnet. Diese Gleichsetzung beider Begriffe sei zulässig und nothwendig für die unzerlegbaren Körper; gleiche Volume der letzteren im Gaszustande, bei demselben Druck und derselben Temperatur gemessen, müssen eine gleiche Anzahl Atome enthalten, weil im entgegengesetzten Falle die Volum- und die Corpusculartheorie nicht gleichen Schritt mit einander halten könnten, sondern vielmehr zu widersprechenden Resultaten führen würden; aber daß für zusammengesetzte Körper im Vergleiche zu einfachen Dies nicht gelte: ein gewisses Volum der ersteren häufig eine kleinere Anzahl von (zusammengesetzten) Atomen enthalte als ein eben so großes Volum der letzteren (was namentlich zu ersehen sei, wenn 1 Vol. eines Elementes A 2 Vol. einer Verbindung A + B bildet), wird wie selbstverständlich ausgesprochen, und da für die Annahme derselben Anzahl Atome in gleichen Gasvolumen bei unzerlegbaren Körpern nichts Anderes, als das eben Gesagte, geltend gemacht und eine andere Begründung: etwa aus dem physikalischen Verhalten der Gase, nicht versucht wird, so ist auch kein Anlaß vorhanden, zu erklären, weßhalb bei gleichem physikalischem Verhalten unzerlegbarer und zerlegbarer Gase in demselben Volume der ersteren und der letzteren die Anzahlen der darin enthaltenen Atome verschieden sein können. Die Volumtheorie scheine sich auf den ersten Anblick leichter durch Thatsachen beweisen zu lassen, als die Corpusculartheorie, aber die Zahl dieser Thatsachen sei (was die Vereinigung von Elementen angeht) doch unverhältnißmäßig klein; nur zwei einfache Körper seien in Gasform meßbar, Sauerstoff und Wasserstoff, denn die Einfachheit des Stickstoffs sei sehr zweifelhaft (von dem

Chlor, welches Berzelius als sicher zusammengesetzt betrachtete, war da gar nicht die Rede), und für alle anderen Elemente lasse sich nur hypothetisch ableiten, nach welchen Volumverhältnissen sie in Verbindungen eingehen. Einen entschiedenen Vorzug habe die Corpusculartheorie vor der Volumtheorie, daß sie sich auf eine viel größere Anzahl von Körpern erstrecke als die letztere: auch auf sehr viele Verbindungen, die man sich gar nicht gasförmig denken könne, weil sie vor ihrer Verflüchtigung bereits zersetzt werden.

Die Ermittelung, aus wie vielen Atomen der Elemente die Atome der verschiedenen Verbindungen zusammengesetzt und welche relative Gewichte den verschiedenen elementaren Atomen beizulegen sind, wird also zur Aufgabe. An ihr haben sich, wie Berzelius in der Einleitung zu der uns jetzt beschäftigenden Schrift sagte, einige Gelehrte bereits versucht, aber in einer ziemlich willkürlichen Weise, welche ihm mit dem Geiste der Wissenschaft im Widerspruche zu stehen scheine. Er selbst habe nach festen Anhaltspunkten gesucht, aber keinen einzigen gefunden, der ihn in den Stand gesetzt habe, auch nur das Mindeste auf eine entscheidende Weise festzustellen. Er habe viele indirecte Betrachtungen anstellen müssen, um diejenige Folgerung zu ziehen, die ihm allen diesen Betrachtungen zusammengenommen die angemessenste zu sein schien. Leicht sei einzusehen, daß dieses Verfahren nicht ganz sichere Resultate ergeben könne, und oft sei er in der Wahl zwischen Zahlen von gleicher Wahrscheinlichkeit unentschlossen gewesen. Bei der Beachtung der Multipla, welche die mit einem oxydirbaren Körper R sich verbindenden Sauerstoffmengen sind, sei es ihm wahrscheinlich gewesen, die Reihe der Verbindungen habe man mit R + O beginnen zu lassen oder doch eine der bekannten Verbindungen als R + O zu betrachten. Dann aber ergeben sich die Zusammensetzungsverhältnisse anderer Verbindungen oft ziemlich verwickelt und unwahrscheinlich: so z. B. für Schwefel, wo sich die Sauerstoffmengen (in der schwefligen Säure und der Schwefelsäure) wie 2 zu 3 verhalten, oder für Eisenoxydul und

...mmensetzung der Verbindungen der höheren
... unwahrscheinliche werde, wenn man
... nten als R + O betrachten wolle,
... des Antimons, in welchen
... wie 3:4:5 verhalten. Weiter habe
..., als ob in zusammengesetzten Körpern im
... die Zahl der in sie eingehenden electropositiveren
... kleinere sei als die der electronegativeren; es er-
... sich bei dieser Annahme eine viel größere Einfachheit in
... atomistischen Zusammensetzungsverhältnissen, wenn man
...hweflige Säure, Eisenoxydul, Natron als R + 2O, Schwefel-
säure, Eisenoxyd und Natriumhyperoxyd als R + 3O betrachte,
als wenn man die ersteren Verbindungen als R + O, die letz-
teren als 2R + 3O annehme. Aber die Unsicherheit der so er-
zielten Atomgewichtsbestimmungen verkenne er nicht.

Diese Betrachtungen, wie bei den Oxyden die relativen Anzahlen der Atome des Radicals und des Sauerstoffs zu bestimmen seien, führt Berzelius dann in der Schrift, die uns jetzt beschäftigt, weiter aus; sie sind, wie sich schon aus dem Vorstehenden ergiebt, vielfach übereinstimmend mit den von ihm bereits vorher (vgl. S. 364 ff.) angestellten, und wenn ich das jetzt Gesagte mit weiteren Angaben vervollständigen wollte, würden diese nur Wiederholungen bereits gemachter sein. Im Allgemeinen sind denn auch die Verbindungsgewichte der Elemente, welche Berzelius jetzt als Atomgewichte der letzteren ableitet, mit den früher als Volumgewichte bestimmten übereinkommend, nur fast durchweg in den Ziffern berichtigt. Er selbst hebt die Unsicherheit hervor, ob man nicht die Atomgewichte einzelner Metalle: des Kupfers und des Quecksilbers richtiger nur halb so groß anzunehmen habe, als er es noch thut (die Oxydule als 2R + O und die Oxyde als R + O betrachten solle, während er noch die Zusammensetzungen R + O und R + 2O annimmt); aber er bleibt bei der früheren Ansicht, welche auch mit der öfters von ihm als leitend angesehenen in Einklang zu stehen schien, daß die stärkeren Basen überhaupt

2 At. Sauerstoff auf 1 At. Metall enthalten. Für einige Elemente ist das Atomgewicht jetzt anders gesetzt als früher, auf Grund anderer Annahmen für das Zusammensetzungsverhältniß ihrer Oxyde; während Berzelius in der S. 363 ff. besprochenen Abhandlung, deren Veröffentlichung 1813 begonnen hatte, die Kieselsäure als Si+2O betrachtet hatte, war es ihm bald nachher wahrscheinlicher geworden, dieselbe sei Si+3O, und an der Stelle der damals für die Thonerde angenommenen Zusammensetzung Al+2O giebt er 1818 der Formel Al+3O für diese Erde den Vorzug, und er leitet Dem entsprechend jetzt die Atomgewichte Si und Al anders ab als früher. Wie vorher (vgl. S. 367 f.) ist Berzelius noch der Ansicht, der Stickstoff und das Chlor seien Sauerstoffverbindungen, der erstere A+O, das letztere M+3O, aber mit Rücksicht auf die specifischen Gewichte dieser beiden Körper in Gasform erinnert er bereits daran, daß Diejenigen, welche dieselben als unzerlegbare betrachten, die Atomgewichte nur halb so groß anzunehmen haben, als die jenen Formeln entsprechenden Gewichte sind. — Wenn ich wiederum einige der Atomgewichte hierher setze, welche Berzelius jetzt für die wahrscheinlichsten hielt, so ist es, um ersehen zu lassen, wie die meist noch nach denselben Principien wie die früheren s. g. Volumgewichte abgeleiteten Zahlen*) inzwischen, und fast überall durch Berzelius' eigene Untersuchungen, Abänderung in den Ziffern gefunden hatten.

H	6,218	(0,497)	Mo	596,8	(47,7)	Pb	2589,0	(207,1)
C	75,33	(6,03)	Cr	703,6	(56,3)	Sn	1470,6	(117,6)
S	201,2	(16,10)	Pt	1215,2	(97,2)	Fe	678,4	(54,3)
A+O	177,3	(14,18)	Au	2486,0	(198,9)	Zn	806,5	(64,5)
o. N	88,6	(7,09)	Ag	2703,2	(216,3)	Ca	512,1	(41,0)
M+3O	442,7	(35,42)	Hg	2531,6	(202,5)	Na	581,8	(46,5)
o. Cl	221,4	(17,71)	Cu	791,4	(63,3)	K	979,8	(78,4)

So weit war Berzelius mit seinen Versuchen, die Atomgewichte der Elemente zu bestimmen, um 1818 gekommen. Es ist kaum nöthig, den bereits gemachten Angaben noch andere

*) Die für den Wasserstoff 1819, in der französischen Ausgabe der oben besprochenen Schrift.

darüber hinzuzufügen, wie sich ihm damals die atomistischen Verhältnisse für Verbindungen ergaben. Von diesen betrachtete er neben den einfacheren Oxyden unzerlegbarer Körper namentlich die Verbindungen der Oxyde untereinander als wichtig, und eine Hauptsache war es ihm, daß für die letzteren Verbindungen in einfacher Weise ausgedrückt werde, was er bezüglich der Verhältnisse zwischen den Sauerstoffgehalten ihrer Bestandtheile nachgewiesen hatte (vgl. S. 320 ff.). Das konnte er, ohne daß ähnlich sich verhaltenden Oxyden stets analoge Zusammensetzung beigelegt wurde: unter Annahme der Zusammensetzung 2H + O für das Wasser, für welches er gezeigt hatte, daß es sich gegen Säuren den eigentlichen Basen ähnlich verhalte, der Zusammensetzung R + O für einzelne Oxydule, R + 2O für die meisten stärkeren Basen, R + 3O für mehrere basische Oxyde, und unter Annahme sehr wechselnder atomistischer Verhältnisse für die Verbindungen der Säuren mit Wasser zu Hydraten und mit den verschiedenen Basen zu Salzen. In weitaus den meisten neutralen Salzen, denen der Oxyde R + 2O, kamen auch jetzt noch auf 1 At. Base 2 At. Säure. Der Begriff der chemischen Aequivalenz, welchem von anderer Seite her so viel Bedeutung beigelegt worden ist, wird bei Berzelius noch nicht in der Art erfaßt, daß in ihm ein consequent zu benützendes Hülfsmittel für die Beurtheilung gegeben sei, welche Atomgewichte den Elementen beizulegen, welche atomistische Zusammensetzungen für Verbindungen anzunehmen seien; wenn auch in einzelnen Fällen Anwendungen von jenem Begriffe behufs Bestätigung oder Auffindung von Atomgewichtsverhältnissen gemacht wird. Es ist von Wichtigkeit, gerade in Beziehung hierauf darüber klar zu sein, welche Prinzipien Berzelius damals für die Annahme der Atomgewichte der Elemente und der atomistischen Zusammensetzung ihrer Verbindungen als leitende betrachtete. Der weitaus vorherrschende Gesichtspunkt ist, daß für die verschiedenen Oxyde desselben Elementes die Sauerstoffmengen sich im Verhältnisse von Multiplen nach ganzen Zahlen stehend, daß für die Verbindungen von Oxyden sich die Sauer-

stoffgehalte derselben ebenso als in einfachen Verhältnissen stehend ergeben; das Atomgewichtsverhältniß für Schwefel und Sauerstoff, zu welchem er durch solche Betrachtung kommt (vgl. S. 374), findet er auch jetzt noch (vgl. S. 367) dadurch bestätigt, daß die in diesem Verhältnisse stehenden Mengen beider Elemente sich mit derselben Quantität eines Metalles verbinden, und nachdem er für einige als stärkere Basen wirkende Metalloxyde wiederum auf Grund solcher Betrachtung (vgl. S. 374 f.) gefunden hat, sie seien nach dem atomistischen Verhältniß R + 2O zusammengesetzt, bestimmt er auch für diejenigen Metalle, von welchen er nur Eine, aber als eine solche Base sich verhaltende Verbindung mit Sauerstoff kennt, das Atomgewicht als die Menge, die mit derselben Quantität Sauerstoff (2O) zu der Base vereinigt ist. So weit stützen sich die Betrachtungen ausschließlich auf chemische Thatsachen; für diejenigen Elemente, die in Gasform untersuchbar sind, wird das Verhältniß der Atomgewichte aus dem der Gewichte abgeleitet, welche gleichen Volumen von ihnen zukommen, also aus etwas physikalisch zu Ermittelndem, und als theoretische Folgerung wird ausgesprochen, daß von allen Elementen, könnte man sie gasförmig und bei derselben Temperatur und unter demselben Druck untersuchen, solche Mengen, wie sie durch die richtig bestimmten Atomgewichte gegeben sind, den nämlichen Raum erfüllen würden.

Die Ansicht, daß die Atomgewichte der Elemente auch die Gewichte gleicher Volume derselben für den gasförmigen Zustand seien, wurde indessen damals nicht allgemein getheilt; Dalton, Thomson u. A. stimmten Dem z. B., namentlich was Wasserstoff und Sauerstoff angeht, nicht zu. Für die Entscheidung, welche Atomgewichte man den Elementen beilegen solle, war aber um 1818 noch etwas Anderes in Betracht gezogen worden, was neben der Frage nach der ungefähren Größe der Atomgewichte: ob sich diese aus einer oder der anderen Annahme des [...]istischen Verhältnisses einer gewissen Verbindung für die

darin enthaltenen Elemente richtiger ergeben — ob z. B. Wasser richtiger als H + O oder als 2H + O zu betrachten und O ungefähr 8- oder ungefähr 16mal so groß zu setzen sei als H — auch die Frage betraf, ob zwischen den Zahlen für die Atomgewichte verschiedener Elemente einfache Beziehungen existiren, deren Erkenntniß dazu beitragen könne, diese Zahlen in bestimmterer Weise anzugeben — daß z. B. O ganz genau 8- oder 16mal so groß zu setzen sei als H. Behauptet war schon damals, daß die Atomgewichte verschiedener Elemente Multipla nach ganzen Zahlen von einer und derselben Grundzahl seien.

Ich habe schon S. 347 erinnert, daß, wenn Dalton 1808 und 1810 die Atomgewichte aller oder fast aller Elemente, auf das des Wasserstoffs als Einheit bezogen, durch ganze Zahlen ausdrückte, Dies nur die Bedeutung hatte, daß er sie nicht genauer anzugeben wußte. Eine Gesetzmäßigkeit wurde damit nicht behauptet. Thomson glaubte 1813 (vgl. S. 362) zu finden, die Atomgewichte einer größeren Zahl von Elementen seien Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Sauerstoffs, und er sah darin einen Grund dafür, die Atomgewichte seien richtiger auf das des Sauerstoffs als auf das des Wasserstoffs, als Einheit zu beziehen; diese Behauptung blieb aber ohne weiteren Einfluß. Berzelius hielt sich, zum großen Vortheil der genaueren Erkenntniß der quantitativen Zusammensetzung der chemischen Verbindungen, von jeder solchen, bezüglich der für die Atomgewichte der Elemente zu findenden Zahlen präoccupirenden Ansicht frei, und die von ihm 1814 erhaltenen Resultate (vgl. S. 368) wiesen weder auf einfachere Beziehungen der Atomgewichte der anderen Elemente zu dem des Wasserstoffs noch zu dem des Sauerstoffs hin.

1815 wurde eine Abhandlung über die Beziehungen zwischen den specifischen Gewichten der Körper im Gaszustand und den Gewichten der Atome derselben veröffentlicht*), in welcher der ungenannte Verfasser auf Grund sehr bestreitbarer Voraus-

*) Annals of Philosophy, Vol. VI, p. 321.

setzungen und der Versuche Anderer zu beweisen suchte, daß die specifischen Gewichte des Sauerstoff-, des Stickstoff- und des Chlorgases Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffgases seien. Für die Elemente, welche nicht gasförmig untersucht werden können, nahm er an, daß ihre specifischen Gewichte zu dem des Wasserstoffs in demselben Verhältnisse stehen, wie die Atomgewichte; die letzteren suchte er für mehrere Elemente aus Versuchen Anderer und aus einigen eigenen (über die Mengen verschiedener Metalle, welche oxydirt dieselbe Quantität einer Säure neutralisiren) festzustellen, und er fand für sie auch Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs. Von Principien, auf welche sich die Ableitung der Atomgewichte zu stützen habe, war nicht die Rede, aber als sicher ermittelt wurden folgende Zahlen angegeben:

H	1	P	14	Ca	20	Zn	32	Ba	70
C	6	O	8	Na	24	Cl	36	J	124
N	14	S	16	Fe	28	K	40		

welche Zahlen zugleich die specifischen Gewichte — mit alleiniger Ausnahme des Sauerstoffs, wo dieses = 16 — seien; und als weniger sicher ermittelt wurden noch, wiederum als gleichzeitig die Atomgewichte und die specifischen Gewichte ausdrückend, Zahlen für 24 andere Elemente aufgeführt. Alle diese Zahlen, bezogen auf die für Wasserstoff = 1, seien nicht nur ganze Zahlen, sondern alle auch gerade Zahlen und mit Ausnahme der für C, N und Ba gültigen theilbar durch 4; für die den letzteren Elementen angehörigen Zahlen komme, wie es scheine, noch eine größere als die Einheit oder die des Wasserstoffs in Betracht; ob die des Sauerstoffs? und ob man alle Substanzen als aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehend betrachten könne?

Was da gesagt wurde, war sehr unklar. Bei Gelegenheit der Berichtigung von (für uns unwesentlichen) Angaben, welche in der jetzt besprochenen Abhandlung gemacht waren, äußerte sich der Verfasser derselben 1816*) etwas anders und klarer. Es sei vortheilhaft, für den Wasserstoff das Gewicht der Volum-

*) Annals of Philosophy, Vol. VII, p. 111.

einheit und das Atomgewicht gleich groß und zwar = 1 zu setzen, weil man dann die specifischen Gewichte der meisten anderen Elemente durch die Atomgewichtszahlen geradezu, sonst durch ein Multiplum derselben ausgedrückt habe. Seien die von dem Verfasser ausgesprochenen Ansichten richtig, so könne man fast in dem Wasserstoff Das sehen, was die Alten sich unter der Urmaterie gedacht hätten; die Zahlen für die specifischen Gewichte der verschiedenen Körper würden dann angeben, wie viele Volume der Urmaterie in diesen Körpern zu je 1 Volum derselben condensirt seien.

Diese Mittheilungen übten nach zwei Richtungen hin Einfluß aus. — Einerseits für die Betrachtung, in welchen Beziehungen die Atomgewichte der Körper zu den specifischen Gewichten derselben im Gaszustande stehen. An die Mittheilungen Prout's — welcher jetzt als Verfasser dieser Aufsätze genannt wurde — anknüpfend legte Thomson 1816*) dar, daß, wenn für Sauerstoff das Atomgewicht auch das Volumgewicht (das Gewicht der Volumeinheit) bedeute, es einzelne Körper gebe, für welche Dasselbe statthabe; andere, deren Atomgewicht das Zweifache, und noch andere, deren Atomgewicht das Vierfache von dem Volumgewichte derselben sei. Die hierfür gegebenen Beispiele schlossen noch einzelne Körper ein, deren Volumgewicht nur auf Grund von Analogien oder deren Atomgewicht anders als Dies später geschah angenommen wurde; aber für die Formulirung der Beziehung zwischen Atomgewicht und Raumerfüllung im Gaszustand, welche sich so lange als die s. g. Condensationen angebend erhalten hat, wurden damals schon unzerlegbare und zusammengesetzte Körper nicht getrennt betrachtet. — Andererseits dafür, durch welche Zahlen die Atomgewichte der Elemente auszudrücken seien, sofern nach Prout diese Zahlen, bezogen auf das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit, immer ganze sein sollten. Der Glaube daran, daß Dem so sein möge, trat bald mehrfach hervor, auch in solchen

*) Annals of Philosophy, Vol. VII, p. 343.

Zusammenstellungen der Atomgewichte, in welchen diese auf das des Sauerstoffs bezogen angegeben wurden; so in der von Thomson 1818*) zusammengestellten Tabelle, die als Atomgewichte der Elemente, wenn auch noch das des Sauerstoffs = 1 gesetzt wurde, doch nur solche Zahlen enthielt, welche Multipla von dem Atomgewichte des Wasserstoffs nach ganzen Zahlen waren, übrigens von den durch Prout gegebenen mehrfach abwichen**).

Von den Forschern, deren Arbeiten und Ansichten bezüglich der Gesetzmäßigkeiten in den Gewichtsverhältnissen, nach welchen die chemischen Verbindungen zusammengesetzt sind, Gegenstand der vorhergehenden Berichterstattung waren, wurde, was diese Gewichtsverhältnisse bedinge und was aus ihnen zu folgern sei, ganz in dem Sinne der atomistischen Theorie aufgefaßt, und ihr Streben ging dahin, die relativen Gewichte der Atome der verschiedenen Körper zu ermitteln. Aber schon vor der Zeit, bis zu welcher wir in unserer Betrachtung vorgeschritten sind, war hervorgehoben worden, daß jene Gesetzmäßigkeiten auch ohne Zuziehung einer solchen Theorie, wie die atomistische, aufgefaßt werden können. Wir haben etwas zurückzugehen in der Erinnerung daran, wie sich Wollaston,

*) Annals of Philosophy, Vol. XII, p. 338 u. 436.

**) Auch von den durch Thomson früher (vgl. S. 361) gegebenen in der Beziehung, welche atomistische Zusammensetzungen für gewisse Verbindungen angenommen wurden. Für eine größere Zahl von basischen Metalloxyden, als vorher, nahm jetzt Thomson an, daß sie 1 At. Metall auf 1 At. Sauerstoff enthalten, aber doch nicht in dem Umfang, daß, wie er meinte, jedes neutrale Salz als aus 1 At. Säure und 1 At. Base zusammengesetzt betrachtet werden könnte. Es mögen einige Zahlen aus dieser Tabelle, auf H = 1 bezogen, hier stehen:

O	8	Cl	36	Mg	12	Hg	200	Cu	64
S	16	J	125	Ca	21	Fe	28	Sn	59
C	6	Na	24	Ba	70	Zn	33	Cr	28
N	14	K	40	Ag	110	Pb	104	Mo	48

H. Davy u. A. hierüber in einer Weise ausgesprochen haben, welche Vielen als die richtigere erschien.

Wollaston, der 1808 (vgl. S. 297) so weit voraussah, welche Anforderungen an die Erkenntniß der atomistischen Constitution der chemischen Verbindungen zu stellen seien, sprach doch da zugleich den Wunsch aus, daß mit solchen Speculationen und Erwartungen nicht die thatsächlichen Beweise für das Statthaben von Regelmäßigkeiten in den Verbindungsverhältnissen und namentlich für das der multiplen Proportionen verwechselt werden mögen. Als er später, 1813*), seine synoptische Scale der chemischen Aequivalente beschrieb, gestand er noch, nach der Erinnerung an Richter's Entdeckungen, an Higgins' Aeußerungen, an Dalton's und Anderer Arbeiten, welche in den Zusammensetzungsverhältnissen der chemischen Verbindungen gewisse Regelmäßigkeiten erkennen ließen, für Dalton's Theorie zu, daß sie diese Regelmäßigkeiten am Besten erkläre, aber er hob auch hervor, wie unsicher die Bestimmung der Atomgewichte noch sei: schon deßhalb, weil es sich oft nicht entscheiden lasse, welche unter mehreren Verbindungen derselben Bestandtheile man als die, 1 At. des einen auf 1 At. des anderen enthaltende zu betrachten habe. Die Kenntniß der Atomgewichte betreffe etwas Theoretisches und sei nicht nöthig für die Entwerfung einer Tabelle der den verschiedenen Körpern beizulegenden Gewichte, mittelst deren sich praktische Aufgaben — solche, welche wir als stöchiometrische bezeichnen — lösen lassen. Bei der Aufstellung der von ihm mitzutheilenden, nur die gewöhnlicher vorkommenden Elemente und Verbindungen umfassenden Tabelle habe er deßhalb die Zahlen nicht einer atomistischen Theorie anzupassen gesucht, sondern sich lediglich durch Berücksichtigung der praktischen Zweckmäßigkeit leiten lassen. Jene Gewichte bezeichnete

*) Wollaston's Abhandlung über eine synoptische Scale der chemischen Aequivalente wurde im November 1813 vor der K. Gesellschaft zu London gelesen, in den Philosophical Transactions für 1814, p. 1 veröffentlicht. Zur Erleichterung der Ausführung von Rechnungen trug er die Scale auf einen s. g. logarithmischen Rechnungsstab auf.

Wollaston als chemische Aequivalente. Er gab keine Definition dieses Kunstausdrucks, welchen er in ziemlich umfassendem Sinne: für die sich stöchiometrisch entsprechenden Quantitäten verschiedener Substanzen überhaupt, gebrauchte; zunächst wurden allerdings auch von ihm solche Mengen verschiedener Säuren oder Basen, welche dieselbe Quantität einer Base oder einer Säure neutralisiren, als äquivalente bezeichnet, wie Dies schon früher von Cavendish geschehen war (vgl. S. 248), und von der Constanz der Aequivalenzverhältnisse für diese Körper, als durch Richter entdeckt, ging Wollaston aus, welcher dann unter Zuziehung der späteren Entdeckungen, auch des Gay-Lussac'schen Volumgesetzes, die Gewichte aufsuchte, die den einzelnen Körpern behufs des einfachsten Ausdruckes der Zusammensetzung ihrer Verbindungen beizulegen seien. Wie er die Verhältnisse dieser Gewichte aus den ihm vorliegenden Analysen ableitete, von dem kohlensauren Kalk als vorzugsweise geeignetem neutralem Salz ausgehend die Mengen verschiedener Säuren suchte, welche mit derselben Quantität Kalk neutrale Salze bilden, und die Mengen verschiedener Basen, die das Gleiche mit derselben Quantität der nämlichen Säure thun; wie er auf diese Art, und die neutralen Salze als aus 1 Aeq. Base auf 1 Aeq. Säure zusammengesetzt betrachtend, die Aequivalentgewichte der Säuren und der Basen fand, und die der in diese Körper selbst wieder eingehenden Elemente durch Annahme einfacher und für analoge Körper (wie für die meisten Metalloxyde) möglichst übereinstimmender Verhältnisse, — alles Dies kann hier nicht in Einzelnheiten verfolgt werden, aber von seinen Resultaten will ich einige hier mittheilen, so wie er es that auf das Aequivalentgewicht des Sauerstoffs = 10 bezogen (ich setze in Klammern wiederum die entsprechenden aber auf das des Sauerstoffs = 8 bezogenen Zahlen bei):

H	1,32	(1,06)	Cl	44,1	(35,3)	Cu	40	(32,0)
O	10,00	(8,00)	Na	29,1	(23,3)	Zn	41	(32,8)
C	7,54	(6,03)	K	49,1	(39,3)	Pb	129,5	(103,6)
N	17,54	(14,03)	Ca	25,5	(20,4)	Ag	135	(108,0)
S	20,00	(16,00)	Fe	34,5	(27,6)	Hg	125,5	(100,4)

Als Aequivalentgewichte der Verbindungen wurden Zahlen gegeben, welche auch Bruchtheile der Aequivalentgewichte der Bestandtheile einschließen konnten: für Eisenoxyd z. B. 49,5 (39,6, entspr. Fe + $^{3}/_{2}$ O).

H. Davy, welcher von 1809 an Dalton's Ansichten über die Zusammensetzung der Verbindungen Beachtung zugewendet und namentlich bei der Besprechung, wie der Sauerstoffgehalt von Erden aus der Zusammensetzung der neutralen Salze derselben abzuleiten sei, auf Dessen Vorstellung, daß in den neutralen Metallsalzen mit je 1 Theilchen Säure 1 Theilchen Metall und 1 Theilchen Sauerstoff vereinigt seien, Bezug genommen hatte*), erklärte sich doch nicht als Anhänger der atomistischen Theorie, so wie sie von Dalton gelehrt war, sondern er gab der empirischen Auffassung der Verbindungsgewichte, welche er von 1810 an einfach als Proportionen bezeichnete, vor der theoretischen Auffassung derselben als Atomgewichte den Vorzug. In einer 1811 veröffentlichten Abhandlung**) sprach er sich, nachdem er an Higgins' und an Dalton's Ansichten über die Bildung der chemischen Verbindungen durch Zusammenfügung der kleinsten Theilchen ihrer Bestandtheile nach einfachen Zahlenverhältnissen erinnert hatte, geradezu dahin aus, daß die wahre Theorie der chemischen Proportionen nicht auf irgend welche Speculationen bezüglich der kleinsten Theilchen der Materie zu begründen sei, sondern eine sicherere Grundlage an Dem habe, was für die wechselseitige Zersetzung neutraler Salze und anderer Verbindungen, was für die Zusammensetzung von Verbindungen, welche dieselben Bestandtheile nach ungleichen Verhältnissen enthalten, und für Anderes als Resultat von Beobachtungen gefunden sei; kurz gesagt: an dem empirisch Festgestellten. Zur Angabe der den verschiedenen Körpern beizulegenden s. g. Proportionen sei wohl am Geeig-

*) In seiner, 1809 vor der K. Gesellschaft zu London gelesenen Abhandlung über einige neue electrochemische Untersuchungen u. s. w.; Philosophical Transactions f. 1810, p. 63.

**) Ueber einige Verbindungen der oxydirten Salzsäure und des Sauerstoffs; vor der K. Gesellschaft zu London 1810 gelesen; Philosophical Transactions f. 1811, p. 1.

netsten die des Wasserstoffs = 1 zu setzen, weil dieser Körper in der kleinsten Gewichtsmenge in Verbindung mit anderen eingehe. Ein allgemeineres Princip, wie aus den Zusammensetzungsverhältnissen der Verbindungen die Proportionen für ihre Bestandtheile abzuleiten seien, sprach Davy da noch nicht aus; beachtenswerth ist, daß er damals, die von Dalton über die Constitution des Ammoniaks und der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs gemachten Annahmen berichtigend, dem letzteren Elemente die Proportion 13,4 beilegte: als die kleinste Menge Stickstoff, welche man als in Verbindungen eingehend kenne. Aber die Gewichtsmengen der Verbindungen, für welche man die in sie eingehenden kleinsten Mengen der Bestandtheile aufzusuchen habe, waren nicht fixirt; und Davy selbst war bezüglich der Zahlen, die den Elementen als s. g. Proportionen zukommen, keineswegs immer derselben Ansicht. Während er 1811 wie vorher die Proportionen des Wasserstoffs und des Sauerstoffs durch 1 und 7,5, die des Wassers durch 8,5 ausdrückte, findet sich z. B. schon im folgenden Jahre*) bei ihm die Proportion des Wasserstoffs = 1, die des Sauerstoffs = 15, die des Wassers = 17 gesetzt. Davy hat sich 1812, in seinen Elements of Chemical Philosophy**) etwas eingehender darüber ausgesprochen, wie er jetzt über die Ableitung der den verschiedenen Körpern beizulegenden Proportionen dachte, noch einmal betonend, daß es sich nur um Ausdrücke für die Resultate von Versuchen handele, da sich in keiner Weise über die Gewichte von Atomen oder über die Zahlenverhältnisse, nach welchen Atome verschiedener Körper zu Verbindungen vereinigt seien, urtheilen lasse. Auch hier geht er davon aus, daß man die kleinsten Mengen der Elemente kenne, welche in Verbindungen eintreten; aber damit, daß er die Proportionen der Elemente als durch diese kleinsten Mengen gegeben betrachtet habe, stehen die Zahlen, zu welchen er für die ersteren kommt,

*) Philosophical Transactions f. 1812, p. 410.

**) The collected Works of H. Davy (London 1840), Vol. IV, p. 80 ff.

nicht in Einklang, und eben so wenig findet sich hier eine consequente Anwendung des Gay-Lussac'schen Volumgesetzes, welches Davy als richtig anerkennt, zur Ableitung dieser Zahlen. Da Wasserstoff- und Sauerstoffgas im Volumverhältniß 2 zu 1 oder im Gewichtsverhältniß 2 zu 15 Wasser bilden, seien in diesem 2 Proportionen Wasserstoff auf 1 Prop. Sauerstoff anzunehmen, oder, die Prop. Wasserstoff = 1 gesetzt, die des Sauerstoffs = 15 zu setzen. 2 Vol. Stickgas bilden mit 1 Vol. Sauerstoffgas Stickoxydul; aber hierin wird 1 Prop. des ersteren auf 1 Prop. des letzteren Elementes angenommen und dem Stickstoff darauf hin die Proportion 26 zugetheilt; das Ammoniak enthalte also 6 Prop. Wasserstoff auf 1 Prop. Stickstoff. 1 Vol. Chlorgas oder 33,5 Gewichtstheile vereinigen sich mit 1 Vol. oder Gew.-Th. Wasserstoffgas zu Salzsäure; aber die Proportion des Chlors wird keineswegs = 33,5 gesetzt, sondern mit Rücksicht auf die Sauerstoffverbindungen dieses Elementes sei sie richtiger durch die Zahl 67 ausgedrückt. Die Proportion des Kaliums ergiebt sich ihm = 75. Die Anführung solcher Einzelnheiten ist hier nicht zu umgehen, wo über die Ableitung der s. g. Proportionen zu berichten ist, von welchen Davy dann stets zur Angabe der Zusammensetzungen von Verbindungen Gebrauch gemacht hat; die so eben für verschiedene Elemente angegegebenen Proportionen wurden — zusammen mit der für Schwefel = 30, für Kohlenstoff = 11,4, für Calcium = 40, für Natrium = 88 (im Natron wurden 2, im Kali 1 Prop. Sauerstoff auf 1 Prop. Metall angenommen), für Kupfer = 120, für Zink = 66, für Silber = 205 u. a. — von ihm noch 1827*) beibehalten.

Von der Erkenntniß der Regelmäßigkeiten in der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen ohne Zuziehung der atomistischen Theorie Gebrauch zu machen, erschien vielen bedeutenden Chemikern in der Zeit, auf welche sich unsere Betrachtung jetzt

*) In der vierten Auflage seiner Elements of Agricultural Chemistry; Collected Works, Vol. VII, p. 219 ff.

erstreckte, als das Richtigere. In Gay-Lussac's Abhandlungen aus den Jahren 1814 bis 1816*) werden die Gewichte, nach welchen die Elemente in Verbindungen eingehen, nicht Atomgewichte genannt, sondern schlechtweg von dem Verhältniß (rapport) des Sauerstoffs zum Chlor oder Jod ist da die Rede, wo es sich um solche Gewichte handelt, oder die letzteren werden als Proportionalzahlen bezeichnet (die Proportionalzahlen von Sauerstoff, Chlor und Wasserstoff z. B. seien 10, 44 und 1,3265), und die Zusammensetzung von einzelnen Verbindungen wird nach Proportionen der Elemente derselben angegeben, wenn nicht, was Gay-Lussac häufig vorzog (vgl. S. 372), nach Volumen derselben. — L. Gmelin war 1817**) der Ansicht, diese Gewichte benenne man am Besten als Mischungsgewichte, da sie als Atome zu bezeichnen an eine Hypothese erinnere und der Ausdruck chemisches Aequivalent zu lang sei. Uebrigens sprach er geradezu aus, die Angabe der Mischungsgewichte der Elemente sei einiger Willkür unterworfen, da sich nicht mit Bestimmtheit beurtheilen lasse, in welchen Verbindungen 1 solches Gewicht des einen mit 1 des anderen vereinigt sei; er selbst setzte damals, O = 100 (resp. = 8) annehmend, H = 13,272 (1,06), C = 74,91 (5,99), S = 200 (16), Cl = 439,56 (35,16), N = 179,54 (14,36) u. s. w.

So stand die Lehre von den Gesetzen, welche die Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile in chemischen Verbindungen beherrschen, um 1818 keineswegs einheitlich ausgebildet da. Daß die Körper im Verhältnisse gewisser Gewichte oder einfacher Multipla derselben sich verbinden, war anerkannt; aber wie groß man für die verschiedenen Elemente diese Gewichte anzu-

*) So in seiner Abhandlung über das Jod (Annales de chimie, T. XCI, p. 5), in dem Aufsatz über das specifische Gewicht der Gase (Annales de chimie et de physique, T. I, p. 218), u. a.

**) In der ersten Auflage seines Handbuchs der theoretischen Chemie, I. Bd., S. 29.

nehmen habe, war für Einige nur eine Frage der Convenienz oder der Zweckmäßigkeit, so daß es zugestanden werden konnte, ein gewisses Gewicht oder das Doppelte desselben könne einem Element im Verhältnisse zu dem eines anderen beigelegt werden, ohne daß gerade die eine der ersteren Zahlen allein die richtige und die andere nothwendig eine irrige sein müsse, während Andere in diesen Gewichten wirkliche Atomgewichte sahen, und für die, zwei Elementen zukommenden nur Ein Verhältniß als das richtige betrachten konnten. Bezüglich der Verhältnisse, welche den Atomgewichten der Elemente zukommen, waren aber verschiedene Chemiker, und dieselben Chemiker zu verschiedenen Zeiten, nicht derselben Ansicht, wie aus dem S. 345 bis 382 Mitgetheilten genugsam hervorgeht. Für Alle jedoch kam in Betracht, ob die den Elementen beizulegenden Verbindungs- oder Atomgewichte zu dem Eines Elementes in bestimmten Beziehungen stehen: ob die der anderen Elemente Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs seien, wie dies Prout behauptet hatte.

Darüber, welche Unterstützung und welcher Widerspruch dieser letzteren Behauptung zu Theil wurde, will ich in Kürze zunächst berichten, bevor ich bespreche, wie sich nach 1818 die Ansichten über die Bestimmung der Atomgewichte der Elemente weiter ausbildeten und wie man neue Anhaltspunkte hierfür gewann. — Des Einflusses, welchen jene Behauptung alsbald auf Thomson ausübte, wurde S. 381 erwähnt, und Dieser betrachtete sie dann als ein Grundgesetz der Chemie abgebend. Durch neue Bestimmungen der specifischen Gewichte von Gasen suchte Thomson 1820 nachzuweisen, daß diese wirklich ganz genau Multipla nach ganzen Zahlen von dem specifischen Gewichte des Wasserstoffgases seien, und auch, daß die von ihm angenommenen, jener Behauptung entsprechenden Atomgewichte verschiedener Säuren und Basen richtiger seien, als die aus Berzelius' Bestimmungen (vgl. S. 376) sich ergebenden, weil die ersteren Zahlen, nicht aber die letzteren, solche Gewichte von Salzen ausdrücken, bei deren wechselseitiger Zersetzung

diese für jedes der Salze vollständig erfolge. Berzelius schenkte erst 1822 dem Resultate, zu welchem Prout gekommen war, Beachtung. Ein chemischer oder ein physikalischer Grund, weßhalb die Atomgewichte der anderen Elemente Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs sein sollten, lasse sich zwar nicht einsehen, aber möglich sei Dies doch, und für einige Elemente von hinlänglich kleinem Atomgewichte, daß man an ihnen diese Behauptung prüfen könne (Berzelius nahm damals die Atomgewichte im Allgemeinen so an, wie S. 376 angegeben, aber nach seinen gemeinsam mit Dulong 1819 ausgeführten Versuchen über die specifischen Gewichte des Kohlensäure- und des Sauerstoffgases C = 76,44 für O = 100 oder = 6,12 für O = 8), wie z. B. Sauerstoff und Schwefel, treffe sie zu, für andere, wie z. B. Kohlenstoff, nicht, so daß neue experimentale Bestimmungen zur Entscheidung wünschenswerth seien; als solche betrachtete er aber die von Thomson über die specifischen Gewichte der Gase gemachten Angaben nicht, da diese durch eine vorgefaßte Meinung beeinflußt seien. Und eben so wenig Beweiskraft gestand Berzelius Dem zu, wie Thomson — ausführlichst 1825 — in der oben angegebenen Weise, durch Ermittelung der geradeauf sich zersetzenden Mengen verschiedener Salze, über die richtigen Atomgewichte der in denselben enthaltenen Säuren und Basen und somit auch über die der darin enthaltenen Elemente zu Gunsten des Prout'schen Satzes entscheiden wollte; wiederholt nahm Berzelius später bei der Mittheilung von Versuchen, welche die Bestimmung des Atomgewichtes eines Elementes zum Gegenstande hatten, Veranlassung zu der Erklärung, daß dieser Satz der Unterstützung durch die Thatsachen eben so wie der theoretischen Begründung entbehre. Wie verbreitet indessen auch damals die Anerkennung und Anwendung der von Berzelius festgesetzten Atomgewichte war, gewann doch die Ansicht mehr und mehr Anhänger, die Verbindungsgewichte mindestens vieler Elemente könne man, innerhalb der Grenzen der für die Bestimmung derselben erreichbaren Genauigkeit, als Multipla nach ganzen Zahlen von

dem des Wasserstoffs betrachten, und als bequem erschien es dann auch, sie bezogen auf das des Wasserstoffs als Einheit durch ganze Zahlen ausgedrückt zu haben; L. Gmelin, welcher schon in der zweiten Auflage seines Handbuchs der Chemie (1821) die s. g. Mischungsgewichte auf das des Wasserstoffs als Einheit bezog und sie für viele aber keineswegs für alle Elemente als ganze Zahlen angab, nannte in der dritten Auflage dieses Werkes (1827) bei Aufzählung der Anhaltspunkte, welche ihm für die Annahmen der Mischungsgewichte der Elemente leitende seien (daß das Wasser und daß die als stärkste Basen sich verhaltenden Oxyde der Metalle gleich viele Mischungsgewichte der beiden Bestandtheile enthalten), ausdrücklich auch den: daß Zahlen mit Brüchen für diese Gewichte möglichst vermieden werden, da sich für auffallend viele Elemente die Mischungsgewichte als Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs ergeben und Dies also ein für alle Körper gültiges Naturgesetz sein könnte.

Die von Gmelin angenommenen und bei einem Theile der deutschen Chemiker zur Aufnahme gebrachten Mischungsgewichte waren indessen doch vielfach richtiger, als die von Thomson 1818 (vgl. S. 382) abgeleiteten und in England noch gewöhnlich gebrauchten Atomgewichte. Die Unzuverlässigkeit mehrerer der letzteren zeigte hier von 1829 an Turner, und 1833 sprach sich der Letztere auf Grund neuer, in den Resultaten den von Berzelius erhaltenen nahe kommender Untersuchungen dahin aus, daß für mehrere Elemente die Atom- oder Aequivalentgewichte bestimmt nicht Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs seien — für H = 1 fand er z. B. Pb = 103,6, Ba = 68,7, Cl = 35,42, N = 14,15 —, und daß die Prout'sche Hypothese nicht als eine allgemein gültige betrachtet werden könne. Um so gerechtfertigter erschien es Berzelius, auch für solche Elemente, für welche größere Annäherung an das Zutreffen dieser Hypothese vorhanden war, an Zahlen, die ihr nicht entsprechen, als an genaueren festzuhalten; so z. B. daran, daß das Verhältniß der Atomgewichte von Sauerstoff

und Wasserstoff nicht genau wie 8 sondern wie 8,013 zu 1 o. ½ sei (je nachdem das Wasser als H + O oder als 2H + O angenommen wird). Aber namentlich für den Kohlenstoff hielt er daran fest, daß das Atomgewicht desselben nicht zu dem des Sauerstoffs und durch dieses zu dem des Wasserstoffs in einem einfachen Verhältnisse stehe; daß für O = 8 C = 6,12 sei, suchte er, nachdem von anderer Seite die Wahrscheinlichkeit einer etwas kleineren Zahl für das letztere Atomgewicht hervorgehoben worden war, noch 1839 durch neue Versuche zu beweisen. 1840 fand jedoch Dumas gemeinsam mit Stas, daß das Verhältniß der Atomgewichte des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs genau wie 6 zu 8 sei, und daß das erstere Atomgewicht dann auch sehr nahe zu dem des Wasserstoffs in einem einfachen Verhältnisse stehe, ließ der Prout'schen Hypothese erneute Beachtung zu Theil werden. Diese steigerte sich durch das Bekanntwerden der von Dumas 1842 ausgeführten Versuche über die Zusammensetzung des Wassers, aus welchen Derselbe folgerte, daß in dem Wasser nicht nur annähernd sondern genau 8mal so viel Sauerstoff als Wasserstoff enthalten und bei Annahme von gleich vielen Atomen der Elemente in dieser Verbindung das Atomgewicht des Sauerstoffs genau das 8fache von dem des Wasserstoffs sei; gleichzeitig fand Dumas auch das Atomgewicht des Calciums genau 20mal so groß als das des Wasserstoffs. Welche Untersuchungen seit 1840 zur Prüfung der Frage unternommen worden sind, ob Dies allgemein, oder bei welchen Elementen nicht, statthabe, kann hier nicht der Gegenstand vollständigerer Berichterstattung sein, sondern begnügen muß ich mich, von den vielen, mit mehr oder weniger Genauigkeit ausgeführten Arbeiten hier nur der von 1841 an durch Erdmann und Marchand, der von 1842 an durch Marignac, der später durch Dumas und namentlich der von 1860 an durch Stas veröffentlichten zu gedenken. Eben so wenig kann es meine Absicht sein, bezüglich der da erhaltenen Resultate und der aus ihnen gezogenen Schlußfolgerungen ausführlichere Angaben zu machen. Daß die Prout'sche Hypothese für viele Elemente

als zutreffend angesehen worden ist und als für einige sich bestimmt nicht bewährend, ist bekannt; ebenso, daß für die Aequivalent- oder Atomgewichte einzelner unter den letzteren Elementen hervorgehoben worden ist — durch Marignac namentlich 1843 —, sie lassen sich zwar nicht als Multipla nach ganzen Zahlen von dem Aequivalentgewichte des Wasserstoffs aber doch von dem halb so groß gesetzten Atomgewichte desselben betrachten, und daß dann genaue Bestimmungen für gewisse Elemente auch Dies als unzulässig erscheinen ließen. Und endlich ist in frischester Erinnerung, daß allem Dem entgegen, was vielen Chemikern immer noch an einfacheren Beziehungen der Atomgewichte einer großen Zahl von Elementen zu dem des Wasserstoffs wahrscheinlich war, Stas, nachdem er bereits 1860 auf Grund sorgfältigster Versuche das s. g. Prout'sche Gesetz als eine reine Illusion beurtheilt hatte, 1865 zu demselben Ergebnisse kam, als er bezüglich der Zusammensetzung einer größeren Anzahl von Verbindungen und der hiernach den in ihnen enthaltenen Elementen beizulegenden Verbindungsgewichte die experimentalen Bestimmungen mittheilte, bei welchen sorgfältiger als bei allen früheren denkbare Fehlerquellen ausgeschlossen und Garantien für die Zuverlässigkeit der Resultate gegeben waren: die Bestimmungen, durch welche die bis dahin gemachten und als innerhalb gewisser Grenzen zutreffend befundenen Voraussetzungen bezüglich der Constanz der Zusammensetzung einer Verbindung, auch wenn diese unter verschiedenen Umständen (Druck und Temperatur z. B.) gebildet ist, und der Constanz der Verhältnisse zwischen den Gewichten, welche sich als Verbindungsgewichte der Elemente aus der Zusammensetzung ganz verschiedener Verbindungen derselben ableiten, als vollkommen scharf statthabend nachgewiesen worden sind.

Bei diesen Discussionen über die Verhältnisse zwischen den Zahlen, die als Verbindungs-: Atom- oder Aequivalentgewichte den Elementen zukommen, trat die Frage, nach welchen Prin-

cipien diese Gewichte und namentlich die als Atomgewichte aufgefaßten zu bestimmen seien, nicht ganz zurück, aber auch nicht so hervor, wie man Dies wohl erwarten könnte, und der letztere Umstand ließ es als statthaft erscheinen, mit der vorhergehenden Berichterstattung, deren Zerstückelung und Einflechtung an späteren Stellen noch störender sein würde, ununterbrochen von 1818 etwa bis zu der neueren Zeit vorzuschreiten. Aber innerhalb dieses Zeitraumes wurden noch andere Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Verhältnisse gefunden, die man für die Atomgewichte der verschiedenen Elemente anzunehmen habe, und früher hierfür als leitende betrachtete wurden aufgegeben oder mindestens nicht mehr als allgemein gültige anerkannt. Ich werde in dem Folgenden darzulegen versuchen, welche Entdeckungen und Ansichten bis gegen 1840 in dieser Beziehung vorzugsweise Einfluß ausübten.

Bei der Unsicherheit, welche für die Ableitung der Atomgewichte der Elemente lediglich aus der Zusammensetzung der Verbindungen derselben blieb und nach dem S. 346 Berichteten schon frühe eingesehen und dann anerkannt war, ist es begreiflich, daß einzelne Chemiker sich nach noch anderen Hülfsmitteln für die Lösung jener Aufgabe umsahen. Solche konnten gewähret sein durch die Erkenntniß von Beziehungen zwischen den Gewichten, die als Atomgewichte den Elementen zukommen können, und physikalischen Eigenschaften, welche sich für die letzteren bestimmen lassen. Die einzige solche Beziehung, welche man bis 1819 kannte, war die zwischen den Atomgewichten der wenigen Elemente, deren specifische Gewichte für den Gaszustand ermittelt waren, und den letzteren. Wie fest namentlich von Berzelius dieser Anhaltspunkt für die Angabe der Atomgewichtsverhältnisse ergriffen wurde: diese seien bei Elementen dieselben wie die der specifischen Gewichte für den Gaszustand, ist uns aus dem S. 262 ff. Gesagten erinnerlich.

Eine zweite solche Beziehung wurde 1819 durch Dulong und Petit erkannt. Nach der Ermittelung der specifischen

Wärme für eine größere Zahl starrer unzerlegbarer Körper fanden die genannten Forscher*), daß bei diesen Körpern die specifischen Wärmen sich nahezu umgekehrt wie die von ihnen den ersteren beigelegten Atomgewichte verhalten. Diese Atomgewichte waren auf das des Sauerstoffs bezogen großentheils halb so groß gesetzt, als die von Berzelius damals angenommenen (vgl. S. 376): Pb = 12,95 (oder 103,6 für O = 8), Au = 12,43 (o. 99,4), Sn = 7,35 (o. 58,8), Zn = 4,03 (o. 32,2), Te = 4,03 (o. 32,2; die specifische Wärme für das Tellur war sehr unrichtig bestimmt), Cu = 3,96 (o. 31,7), Ni = 3,69 (o. 29,5), Fe = 3,39 (o. 27,1) und S = 2,01 (o. 16,1); theilweise gerade so groß: Pt = 12,16 (o. 97,3), oder 1/4 so groß: Ag = 6,75 (o. 54,0), oder 3/4 so groß: Bi = 13,30 (o. 106,4), oder 1/3 so groß: Co = 2,46 (o. 19,7; die Bestimmung der specifischen Wärme war gleichfalls eine sehr unrichtige). Dulong und Petit machten bezüglich der für die vorstehenden Elemente angegebenen Atomgewichte darauf aufmerksam, daß bei der Bestimmung dieser Größen nach den bisher in Anwendung gebrachten Principien gewöhnlich die Wahl zwischen mehreren, unter sich in einfachen Verhältnissen stehenden Zahlen unentschieden bleibe; sie selbst wählten diejenigen Zahlen, welche der von ihnen entdeckten Regelmäßigkeit entsprachen oder zu entsprechen schienen. Die Vergleichung der von ihnen gefundenen Zahlen für die specifischen Wärmen der genannten Elemente mit den Atomgewichten derselben, die Betrachtung, wie nahe und innerhalb der für die Bestimmung der beiderlei Größen zu vermuthenden Fehlergrenzen die Producte aus je der einen und der anderen zugehörigen Zahl unter sich übereinstimmen, lasse nämlich nicht daran zweifeln, daß hier ein physikalisches Gesetz vorliege, welches man verallgemeinern und auf alle elementaren Körper ausdehnen könne, und dieses Gesetz, welches noch nach ihnen benannt wird, formulirten sie in dem Ausspruch: die Atome aller einfachen Körper haben genau dieselbe Wärmecapacität. Sie hoben hervor,

*) Annales de chimie et de physique, T. X, p. 395.

welches Hülfsmittel dieses Gesetz für die Entscheidung bezüglich der den verschiedenen Elementen zuzuschreibenden Atomgewichte abgebe.

Bei aller Anerkennung der Wichtigkeit dieser Entdeckung beeilten sich indessen die Chemiker keineswegs, die bisher gebrauchten Atomgewichte so abzuändern, daß die neuen Zahlen dem so eben angegebenen Gesetze, und speciell durchweg den von Dulong und Petit gefundenen specifischen Wärmen entsprechen. Berzelius betrachtete das von diesen Forschern gefundene Resultat als eines, welches für die theoretische Chemie von dem größten Gewichte sei, erinnerte aber auch daran, daß einzelne der von Denselben angenommenen Atomgewichte für die Verbindungen der betreffenden Elemente atomistische Verhältnisse ergeben, welche unwahrscheinlich seien; möglich sei allerdings, daß bis dahin angenommene Analogien in der atomistischen Zusammensetzung der Verbindungen gewisser Metalle nicht existiren, möglich aber auch, daß die von Dulong und Petit angegebene Gesetzmäßigkeit nicht allgemein gültig sei. Es blieb ihm Dies zunächst unentschieden, und seine bisherigen Annahmen für die Atomgewichte der Elemente behielt er noch bei.

Veranlassung zur Abänderung fand Berzelius, nachdem auch noch die 1819 durch Mitscherlich gemachte Entdeckung des Isomorphismus bekannt geworden war, — eine Entdeckung, für welche Manches vor 1819 Beobachtete und Ausgesprochene als sie vorbereitend erscheinen kann und die doch in unabhängigster Weise gemacht worden ist: nicht aus den früheren Wahrnehmungen und Ansichten über die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Krystallform hervorgehend, aber sofort sie alle vervollständigend und berichtigend. Ich habe jetzt zu besprechen, wie diese Beziehungen vor Mitscherlich aufgefaßt waren und wie sie durch ihn, in der Aufstellung der Lehre vom Isomorphismus und vom Dimorphismus, besser erkannt wurden. Wenn auch für die vorgängigen Arbeiten etwas eingehendere

Angaben nöthig sind, um ersehen zu lassen, was Mitscherlich's Untersuchungen in's Klare brachten, so beabsichtige ich doch nicht, über jene Arbeiten einen vollständigen und alle literarischen Nachweise bringenden Bericht zu geben; und auch diese Untersuchungen will ich hier nur so weit verfolgen, als sie zur Erkenntniß einer allgemeiner gültigen Gesetzmäßigkeit führten, ohne daß alle späteren Nachweise für das Statthaben dieser Gesetzmäßigkeit in Einzelfällen hier aufzuzählen wären.

Die Benutzung der Krystallform als eines Kennzeichens für eine bestimmte Art von Materie: ein gewisses Mineral z. B. läßt sich weit zurückverfolgen; die Beachtung verschiedener Krystallform als eine Stütze für die Unterscheidung sonst ähnlicher Substanzen gleichfalls, und auch für die Erkenntniß ungleichartiger Zusammensetzung sonst ähnlicher Körper: verschiedener Salze z. B., wurde die Ungleichheit der Krystallform schon in einer ziemlich weit hinter uns liegenden Zeit in Betracht gezogen. Früherer, weniger deutlicher und oberflächlicherer Angaben nicht zu gedenken nannte z. B. Stahl schon im Anfange des vorigen Jahrhunderts unter den Eigenschaften, durch welche sich das im Kochsalz enthaltene Alkali von dem gewöhnlichen fixen Alkali (dem Kali) unterscheide, auch die, daß es mit Säuren Salze von anderer Krystallform bilde. Aber bestimmter trat die Frage nach der Beziehung zwischen den Krystallformen und den Zusammensetzungen verschiedener Substanzen erst hervor, als einerseits die Krystallographie in der Erkenntniß der Beständigkeit der Winkel, unter welchen die Flächen an den verschiedenen, auch durch Verzerrung abgeänderten Vorkommnissen derselben Krystallgestalt zu einander geneigt sind, in der Ableitung einer und derselben Grundform aus verschieden gestalteten Krystallen des nämlichen Minerales durch Spaltung, und in der Einsicht, wie sich verschiedene Krystallgestalten des nämlichen Minerales aus derselben Grundform ableiten lassen, weiter vorgeschritten war, und als andererseits man mit der qualitativen und der quantitativen Zusammensetzung krystallisirter Substanzen

— namentlich auch natürlich vorkommender, in deren Betrachtung sich die Krystallographie vorzugsweise ausgebildet hatte — besser bekannt geworden war. Hauy, welcher gegen das Ende des vorigen und in dem Anfange unseres Jahrhunderts die von ihm nach Romé de l'Isle's u. A. Vorgang wissenschaftlich begründete Krystallographie repräsentirte und zugleich der chemischen Zusammensetzung der Mineralien volle Beachtung schenkte, war der Ansicht, daß — abgesehen davon, daß in den s. g. Grenzformen des regulären Systemes gleichförmig krystallisirende Substanzen sehr ungleich zusammengesetzt sein können — Verschiedenheit in der Zusammensetzung und Verschiedenheit in der Krystallgestaltung (der Grundform sammt den nach den krystallographischen Regeln davon ableitbaren Formen) Hand in Hand gehen, Ungleichheit der Zusammensetzung bei gleicher Krystallgestaltung aber eben so wenig als Ungleichheit der letzteren bei Gleichheit der ersteren anzunehmen sei. Und für die Richtigkeit dieser Ansicht sprach, was Hauy aus der von ihm erkannten Uebereinstimmung oder Verschiedenheit der Krystallgestaltung von Mineralien bezüglich der gleichen oder der ungleichen Zusammensetzung folgerte und was die chemische Analyse bestätigte: die Erkenntniß der Identität solcher Mineralien, welche wie z. B. der Zirkon und der Hyacinth, der Smaragd und der Beryll u. a. meistens noch als verschiedene betrachtet worden waren; die Erkenntniß der Verschiedenheit solcher, welche wie z. B. der Smaragd und der Dioptas, der Schwerspath und der Cölestin u. a. damals noch zusammengeworfen wurden.

Es lagen indessen schon in dem Anfange dieses Jahrhunderts einige Beobachtungen vor, welche mit dieser Ansicht nicht in Einklang standen. Für den Arragonit hatten Thénard 1800 und Fourcroy und Vauquelin 1804 wie Klaproth schon 1788 dieselbe qualitative und quantitative Zusammensetzung gefunden, wie für den wesentlich anders krystallisirten Kalkspath; Vauquelin 1802 für den Anatas dieselbe Zusammensetzung, wie für den anders krystallisirten Rutil. Aber noch größer war die Zahl damals schon bekannter Fälle, in welchen ungleich zusam-

mengesetzten Substanzen dieselbe Krystallgestaltung zukommt. In der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts sicher, wenn nicht schon früher, war es bekannt, daß Kupfervitriol und Eisenvitriol in wechselnden Verhältnissen zusammenkrystallisiren können, und daß die Form dieser Krystalle die des Eisenvitriols ist, wußte Romé de l'Isle 1772 und zeigte Leblanc 1787, Letzterer auch, daß der Alaun selbst bei größerem Eisengehalt in der Form des reinen Alauns krystallisirt, und Vauquelin 1797, daß die Krystallisation des Alauns bei Gehalt an Kali oder an Ammoniak dieselbe ist. Auch für natürlich vorkommende Substanzen war Wechsel der Zusammensetzung bei Gleichbleiben der Krystallform gefunden. Von Klaproth und von Vauquelin lagen gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts Analysen desselben Minerals: Granat vor, welche die Zusammensetzung, namentlich den Thonerde- und den Eisenoxydgehalt sehr verschieden angaben; das als Rothgültigerz benannte Mineral war in dem letzten Decennium des vorigen Jahrhunderts oft untersucht worden, aber während neben Schwefel und anderen Metallen von einigen Chemikern Antimon in diesem Mineral als wesentlicher Bestandtheil gefunden war, hatten andere kein Antimon sondern Arsen als wesentlich in die Zusammensetzung eingehend angegeben; in Mineralien von der Form des Kalkspaths oder des Eisenspaths war neben Kohlensäure und Kalk ein Gehalt an anderen Basen in wechselnden Mengen gefunden. Berthollet betrachtete bald nach dem Anfange dieses Jahrhunderts derartige Fälle als die Ansicht Haüy's widerlegend, welcher Letztere sich dahin ausgesprochen hatte, daß die Zusammensetzung der kleinsten Theilchen, auf deren Form die Gestalt eines Krystalles der betreffenden Substanz beruhe, eine qualitativ und quantitativ constante sein müsse, und von welchem ein Ueberschuß an einem der von ihm hierfür als wesentliche angesehenen Bestandtheile oder das Vorhandensein anderer in der Art aufgefaßt wurde, man habe, was sich so als unwesentlich in die Zusammensetzung eines Krystalles eingegangen ergebe, als lediglich zwischen jenen kleinsten Theilchen eingemengt zu

betrachten. Hauy's Vorstellung knüpfte an Bekanntschaft mit Fällen an, in welchen eine gewisse Substanz die ihr eigenthümliche Krystallgestalt einem mechanischen Gemenge mit selbst beträchtlich viel von einer anderen Substanz aufprägt, wenn er auch einmal, wo sich ihm die Grundform einer wahren chemischen Verbindung mit der eines, in untergeordneter Menge in ihr enthaltenen Bestandtheiles übereinstimmend ergab, die Frage aufwarf, ob man bei der Classification der Mineralien dem Bestandtheile, welcher der vorherrschende sei, oder dem, auf dessen Krystallform die der Verbindung beruhe, mehr Beachtung schenken solle. Daß eine solche Frage beantwortet sein müsse, bevor sich überhaupt eine Unterscheidung und Classification der Mineralien nach ihren Grundformen und Dem, was Hauy für die chemische Zusammensetzung der kleinsten Theilchen für wahr hielt, versuchen lasse, hob Berthollet 1803 hervor, und auch, wie unverträglich mit Hauy's Annahme der bloßen Einmengung einzelner Bestandtheile in gewissen Krystallen die Durchsichtigkeit der letzteren sei.

Berthollet selbst war damals der Ansicht, dieselbe Krystallform könne einer Verbindung bei wechselnder Zusammensetzung der letzteren zukommen, und derselben Zusammensetzung je nach den Umständen, unter welchen die Krystallisation statt hat, selbst wesentlich verschiedene Krystallform; Letzteres schienen ihm u. a. Kalkspath und Arragonit zu beweisen, während Hauy an der Hoffnung festhielt, für das letztere Mineral möge doch noch eine, von der des ersteren verschiedene Zusammensetzung, etwa ein bis dahin noch nicht aufzufindender Bestandtheil nachgewiesen werden. Als einen solchen hatte Kirwan allerdings schon 1794 Strontian vermuthet, aber Thénard hatte vergebens danach gesucht; und Fourcroy und Vauquelin, als sie 1804 die ganz gleiche Zusammensetzung der beiden genannten Mineralien bestätigt hatten, warfen doch auch die Frage auf, ob nicht dieselbe chemische Verbindung je nach Umständen mit Annahme verschiedener Grundformen krystallisiren könne. Den Meisten erschien Dies indessen damals so wie Hauy als etwas nicht

Vorauszusetzendes; die Möglichkeit ungleicher Grundform ohne Ungleichheit der Zusammensetzung wäre, wie Dieser meinte, eine Wirkung ohne Ursache und Etwas, was der gesunde Menschenverstand in Abrede stelle. Als etwas besser Begreifliches galt Hauy's Ansicht, daß eine gewisse Menge einer Substanz die ihr eigenthümliche Krystallform auch bei gleichzeitiger Ausscheidung mit einer selbst beträchtlichen Menge einer anderen und für sich anders krystallisirenden zum Vorschein könne kommen lassen. So wurde der kohlensaure Kalk als das die Krystallform Bedingende auch in den rhomboëdrischen Spathen betrachtet, in welchen neben Kohlensäure außer Kalk noch andere Basen enthalten sind, und dafür, wo er etwa ganz fehlen sollte, blieb die Annahme möglich, er sei das ursprüngliche Formgebende gewesen und in den bereits gebildeten Krystallen der Kalk erst nachträglich durch eine andere Base ersetzt worden, oder endlich noch die, daß außer den regulären s.g. Grenzformen, für welche zugestanden war, daß sie den kleinsten Theilchen auch ganz verschieden zusammengesetzter Körper zukommen können (vgl. S. 398), auch noch eine oder die andere nicht zu den regulären gehörige Gestalt, wie gerade das für den Kalkspath angenommene Rhomboëder, sich als eine solche Grenzform erweisen könne. Eine solche Grenzform war aber unzweifelhaft die reguläre des Alauns, und das Gleichbleiben der Krystallgestalt desselben bei Wechsel der Zusammensetzung deßhalb Hauy's Lehre nicht widersprechend; mehr nebenbei, als weil er das Bedürfniß einer Erklärung dafür gefühlt hätte, daß der Alaun Kali oder Ammoniak oder beide Alkalien enthalten kann, sprach Hauy davon, daß diese Identität der Functionen, die ein Alkali durch ein anderes zu ersetzen gestatte, den Chemikern einen neuen Gegenstand zu anziehenden Forschungen biete. Uebrigens schienen auch bald die Resultate von Untersuchungen, welche bezüglich der Mischung und der Form künstlich dargestellter Krystalle ausgeführt wurden, weitere Beweise dafür abzugeben, daß ein Theil von dem in einem Krystall Enthaltenen die Form desselben bedingen und das Uebrige sich in Beziehung hierauf passiv verhalten könne.

Bernhardi veröffentlichte 1809 einige Bestimmungen darüber, wie weit das Vermögen einer Substanz gehe, ihre Form einer anderen mitzutheilen. Die Verschiedenheit der Krystallgestalten des Eisen-, des Kupfer- und des Zinkvitriols war jetzt außer Zweifel stehend; frühere Wahrnehmungen (vgl. S. 297) bestätigend und erweiternd fand Bernhardi, daß eine kleinere Menge Eisenvitriol die Form desselben einer beigemischten größeren Menge Kupfer- oder Zinkvitriol mittheile, aber viel Kupfervitriol auch den Eisenvitriol zu der Annahme der Form des ersteren veranlassen könne; wenig Kupfervitriol, glaubte er zu finden, könne schon seine Form dem ihm zu Krystallen sich beimischenden Zinkvitriol mittheilen. Solche Ergebnisse seiner Versuche ließen auch ihn sich dafür aussprechen, daß der Eisenspath und der Braunspath wohl als kohlensaurer Kalk zu betrachten seien, welcher die kohlensauren Salze von Eisen und Mangan in seine Mischung aufgenommen habe.

In der Zeit, in welcher die jetzt dargelegten Ansichten über die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Krystallform die herrschenden waren, wurden übrigens auch noch andere geäußert, welche, damals weniger beachtet, doch immerhin dafür vorbereiteten, wie später eine bessere Erkenntniß jenes Gegenstandes zu baldiger Geltung in der Wissenschaft kam. Proust betrachtete natürlich vorkommende Substanzen von gleicher Krystallform aber von wechselnder Zusammensetzung als nach veränderlichen Verhältnissen aus Verbindungen gemischt, die ihrerseits nach festen Proportionen zusammengesetzt seien, und für diese zusammenkrystallisirenden Verbindungen hob er etwas Gemeinsames — wenig, aber doch Etwas — bezüglich der Zusammensetzung hervor. Für einige rhomboëdrische Spathe gab er 1804 an, sie seien Vereinigungen von kohlensauren Salzen dreier Basen, einer erdigen und zwei metallischer (er kannte außer dem Eisen- auch den Mangangehalt dieser Mineralien), und diese letzteren Salze enthalten die Oxyde mit dem Minimum von Sauerstoff (die Oxydule); in demselben Jahr unterschied er arsenhaltiges und antimonhaltiges Rothgültigerz und Misch-

ungen beider, und meinte er, immer doch seien in diesen Mineralien die Metalle mit Schwefel gesättigt; wie er sich bald nachher noch über solche Vereinigungen von Verbindungen nach festen Proportionen aussprach, wurde bereits S. 238 erinnert. Hier ist nicht von der einen oder der anderen der vereinigten eigentlichen Verbindungen als der formgebenden die Rede, aber auch die Beachtung der gleichen Krystallform derselben tritt nicht hervor, läßt sich gleich Kenntniß derselben (da ja um ihrer willen z. B. das arsenhaltige Rothgültigerz mit dem antimonhaltigen zusammengeworfen worden war) annehmen. — Andererseits ließen Kalkspath und Arragonit es wiederholt bezweifeln, ob Hauy's fundamentale Annahme, daß Einer Zusammensetzung Eine Grundform entspreche, richtig sei; als Thénard und Biot 1807 beide Mineralien noch einmal qualitativ und quantitativ ganz gleich zusammengesetzt gefunden hatten, kamen sie auch wieder zu dem Resultat: dieselben Bestandtheile können bei ihrer Vereinigung nach denselben Proportionen Verbindungen von verschiedenen physikalen Eigenschaften bilden, sei es, daß die Molecüle jener Bestandtheile an sich die Fähigkeit haben, sich nach mehrerlei Arten zu verbinden, sei es, daß sie diese Fähigkeit durch den vorübergehenden Einfluß eines anderen Agens erhalten, welches dann weggeht ohne daß die Verbindung deßhalb zu bestehen aufhört. Dieses Resultat schien sich indessen nicht zu bewähren, und jene Annahme Hauy's eine neue und glänzende Bestätigung zu erhalten, als Stromeyer 1813 in den von ihm untersuchten Arragoniten den schon früher vermutheten aber nicht gefundenen kohlensauren Strontian als Bestandtheil nachwies. Klein zwar (bis höchstens 4 p. C.) und wechselnd ergab sich der Gehalt an der Substanz, welche für eine weit überwiegende Menge kohlensauren Kalks die Annahme einer dem letzteren für sich nicht zukommenden Krystallform bewirken sollte; aber eine Ursache dafür schien doch, Hauy's Voraussagung ganz entsprechend, wirklich erkannt zu sein, weßhalb Kalkspath und Arragonit wesentlich verschieden krystallisirt sind, und um so fester die Ansicht begründet zu sein, daß in gleich krystallisirten

Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung die Gleichheit der Form auf dem Einfluß Einer darin enthaltenen, nach festen Proportionen zusammengesetzten Verbindung beruhe.

Eine etwas andere Auffassung, wie für eine Verbindung von bestimmter Krystallform ein Wechsel der Zusammensetzung und doch in gewissem Sinne ein Gleichbleiben der letzteren möglich sei, lehrte J. N. Fuchs 1815 kennen. In dem von ihm als Gehlenit unterschiedenen Mineral bestimmte er als Bestandtheile desselben Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Eisenoxyd und Wasser; das Statthaben einfacher Verhältnisse zwischen den Sauerstoffgehalten der Bestandtheile chemischer Verbindungen war damals schon bekannt, und Fuchs fand, daß sich solche einfache Verhältnisse für das von ihm untersuchte Mineral dann ergeben, wenn er den Sauerstoffgehalt des Kalks und den des Eisenoxyds zusammenfasse, die Summe beider mit den Sauerstoffgehalten der übrigen Bestandtheile vergleiche. Er halte, sagte er, das Eisenoxyd nicht für einen wesentlichen Bestandtheil dieses Minerals, sondern nur für einen vicarirenden, wenn er sich so ausdrücken dürfe: für einen Stellvertreter von fast eben so viel Kalk, welcher bei der Abwesenheit des Eisenoxyds noch vorhanden sein müßte, um mit den anderen Bestandtheilen in das gehörige Verhältniß zu treten; und er glaube, daß sich in der Folge Varietäten finden werden, die wenig oder gar kein Eisenoxyd, dagegen aber größere Mengen Kalk enthalten. Aus diesem Gesichtspunkte, meinte er, werde man die Resultate der Analysen mehrerer Mineralien betrachten müssen, wenn man sie einerseits mit der chemischen Proportionslehre in Uebereinstimmung bringen, andererseits verhinderen wolle, daß die Gattungen unnöthig und selbst wegen kleiner Zusammensetzungsverschiedenheiten zersplittert werden. Auch daran, daß Ammoniak so gut wie Kali in die Zusammensetzung des Alauns einzugehen vermöge, erinnerte Fuchs; das Ammoniak könne hier die Stelle des Kali's ganz oder zum Theil vertreten, und umgekehrt. Fuchs war also der Ansicht, daß in einer Verbindung, welche aus gewissen Bestandtheilen nach bestimmten Verhältnissen der

Sauerstoffgehalte derselben zusammengesetzt sei, Ein Bestandtheil theilweise durch einen vicarirenden Körper ersetzt sein könne, so daß der Sauerstoffgehalt des letzteren den des Restes von dem ersteren zu der nöthigen Größe ergänze; für den theilweise vertretenen und den vertretenden Körper sah Fuchs analoge atomistische oder stöchiometrische Zusammensetzung nicht als nothwendig an (den Kalk betrachtete er gemäß den von Berzelius damals gemachten Annahmen für die Atomgewichte der Elemente als CaO^2, das Eisenoxyd als FeO^3). — Was aber hier von richtigerer Erkenntniß des Wechsels zwischen gewissen Bestandtheilen in einer durch bestimmte Krystallform charakterisirten Substanz als vorbereitet erscheinen könnte, wurde durch Fuchs selbst zunächst nicht zur Reife gebracht. Als er 1817 zeigte, daß dem Arragonit und dem Strontianit, und wahrscheinlich auch dem Witherit und dem Weißbleierz sehr ähnliche Krystallgestaltung zukomme, hob er wohl hervor, daß solche Uebereinstimmung der Krystallisation auch dem Chemiker Winke bezüglich der Zusammensetzung der betreffenden Körper gebe, welche dann oft etwas Gemeinsames: Einen gemeinschaftlichen Bestandtheil, namentlich dieselbe Säure enthalten; so sei Dies auch der Fall für Schwerspath, Cölestin und Bleivitriol. Aber nur sehr im Vorübergehen war da die Rede davon, daß in einem Mineral auch eine geringe Menge eines Bestandtheiles als Stellvertreter eines anderen vorkommen könne; mit größerer Bestimmtheit hingegen davon, daß die Krystallform des Arragonits wesentlich durch den in ihm enthaltenen kohlensauren Strontian bedingt sei, und daß ein in kleiner Menge vorhandener Bestandtheil eines Minerals — wie Fuchs sich ausdrückte — über einen in viel größerer Menge vorhandenen bezüglich der anzunehmenden Krystallform Meister werden könne.

Daß die Krystallform einer zusammengesetzten Substanz auf Einer in ihr enthaltenen Verbindung beruhe, deren Bestandtheile nach festem Verhältniß — oder doch nach constantem Verhältniß der Sauerstoffgehalte, wie Fuchs Dies bei Annahme des Vicarirens gewisser Basen meinte — mit einander

vereinigt seien, und daß diese formgebende Verbindung keineswegs das in jener Substanz allein oder auch nur überwiegend sich Findende zu sein brauche, war also immer noch die herrschende Lehre. Diese Lehre blieb auch noch die im Allgemeinen gültige, als Gay-Lussac 1816 dafür, daß bei gleichbleibender Krystallgestalt die Zusammensetzung eine wechselnde sein könne, nicht den Gehalt der Substanz an Einer formgebenden Verbindung als das Bedingende betrachtet hatte, sondern wiederum — aber weiter gehend als Proust (vgl. S. 402) — den Gehalt der Substanz an mehreren Verbindungen, welche auf die Form des sie enthaltenden Krystalles in derselben Weise Einfluß ausüben. — Gelegentlich der Mittheilung der Resultate einer Untersuchung von Bucholz und Meissner, nach welcher keineswegs in allen Arragoniten kohlensaurer Strontian enthalten ist, sprach nämlich Gay-Lussac von den verschiedenen Arten, wie die Bestandtheile einer Substanz vereinigt sein können, und auch von der bis dahin zu wenig beachteten des Zusammenkrystallisirens gewisser Körper nach veränderlichen Verhältnissen: Ein Krystall von Kalialaun vergrößere sich in einer gesättigten Lösung von Ammoniakalaun ohne Aenderung der Form, und so könne ein, in verschiedenen Schichten ungleichartig zusammengesetzter Krystall resultiren; es beruhe Dies offenbar darauf, daß die Molecüle der beiden Alaunarten dieselbe Form haben und unzweifelhaft mit denselben Kräften begabt seien; in einem solchen Falle, wo verschieden zusammengesetzte Molecüle in ganz gleicher Weise zu der Bildung eines Krystalles beitragen können, habe man zu erwarten, daß sie sich nach ganz wechselnden Verhältnissen mit einander vereinigen. — Aber wie der Gehalt an Einer Verbindung in der Substanz eines Krystalles die Annahme der der ersteren zukommenden Krystallform auch für große Mengen noch anderer beigemischter Körper bedingen könne, erschien namentlich als durch die, 1817 bekannt gewordenen Untersuchungen Beudant's über die relative Wichtigkeit der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung für die Feststellung der Mineralspecies noch bestimmter als vorher nachgewiesen. Als sicher er-

kannt betrachtete dieser Forscher, daß derselben chemischen Zusammensetzung immer dieselbe Krystallgestalt zukomme; aber mit der Umkehrung dieser Wahrheit: daß aus der Gleichheit der Form auch auf die Gleichheit der Zusammensetzung zu schließen sei, stehen – abgesehen von den Fällen, in welchen es sich um s. g. Grenzformen handele — zahlreiche Erfahrungen in einem Widerspruche, der sich nach Ansicht der Mineralogen in der Art beseitigen lasse, daß man den Wechsel der Zusammensetzung als nur auf dem Vorhandensein zufälliger Beimischungen beruhend betrachte, während es von chemischer Seite her bestritten sei, daß man solche vermeintliche Beimischungen auch dann annehmen dürfe, wenn der Gehalt an denselben ein beträchtlicher sei. Daß jedoch selbst für eine zusammengesetzte Substanz, an welcher kein Merkmal eines mechanischen Gemisches zu ersehen sei, ein in veränderlicher und selbst kleiner Menge darin enthaltener Bestandtheil die wichtige Rolle spiele, die Krystallform der ganzen Substanz zu bestimmen, folgerte Beudant aus der von ihm wieder aufgenommenen Untersuchung der gemischten Vitriole. Krystalle, welche aus Kupfervitriol und Eisenvitriol bestanden, zeigten die Form des letzteren, wenn auch der Gehalt an demselben der kleinere, selbst nur 9 p. C. betragend war; aus Zinkvitriol und Eisenvitriol gemischte Krystalle hatten die Form des letzteren bei einem Gehalt an 15 p. C. desselben oder mehr; und für Krystalle, in welchen die drei Vitriole gemischt waren, reichte ein Gehalt an weniger als 3 p. C. Eisenvitriol dafür hin, daß ihre Krystallform die des letzteren war, während nach Beudant's Angabe aus der eisenfreien gemischten Lösung der beiden anderen Vitriole die letzteren in anderen Formen, als die des Eisenvitriols ist, krystallisiren, in dieser aber sofort nach Zusatz von etwas Eisenvitriol. Deutlich ergebe sich hieraus, glaubte man jetzt, daß eine Substanz in der ihr eigenthümlichen Form auch bei Beigemischtsein einer viel größeren, selbst mehr als das Dreißigfache betragenden Menge von Anderem krystallisiren könne, und man sprach von dem erstaunlichen Despotismus, welchen der Eisenvitriol in solchen gemischten Krystallen über

die anderen Vitriole ausübe. Daß Beudant's Folgerung, die Gestalt dieser Krystalle beruhe nur auf dem Gehalte derselben an Eisenvitriol, welcher ihnen seine Form gebe, als die natürlichste erscheine, gestand auch Wollaston 1818 zu, welcher übrigens hervorhob, daß die Durchsichtigkeit der Krystalle der Auffassung widerspreche, in ihnen sei mit Einer Verbindung Anderes nur so wie in einem Gemenge gemischt; aber in einem sehr wichtigen Punkte führten seine, sonst Beudant's Angaben bestätigenden Versuche zu einem abweichenden Resultat: er erhielt aus Zink- und Kupfervitriol gemischte Krystalle, welche auch bei Abwesenheit von Eisenvitriol die Form des letzteren besaßen. Wollaston sprach geradezu aus, daß die Frage, auf was die Krystallgestalt solcher Substanzen beruhe, zu einer sehr schwierigen geworden sei; diese Schwierigkeiten erkannte allerdings Beudant nicht an, welcher sofort erklärte, daß aus Zink- und Kupfervitriol gemischte Krystalle von der Form des Eisenvitriols immer auch mindestens Spuren des letzteren enthalten, und die Art, wie die Bestandtheile solcher Krystalle nach veränderlichen Verhältnissen mit einander vereinigt seien, keineswegs als eine mechanische Mengung betrachtet wissen wollte, sondern sie als eine chemische Mengung bezeichnete.

Namentlich für solche Verbindungen, welche bezüglich ihrer Zusammensetzung Aehnlichkeit haben — z. B. neutrale Salze derselben Säure sind —, war die Fähigkeit des Zusammenkrystallisirens unter Annahme einer Gestalt, welche die der Einen formgebenden Verbindung sei, beobachtet worden. Diese Aehnlichkeit der Zusammensetzung wurde aber hierfür damals kaum berücksichtigt, und Proust's Andeutungen (vgl. S. 402) wurden nicht weiter verfolgt: selbst dann nicht, als die Aufmerksamkeit bereits darauf gelenkt war, daß einzelne analog zusammengesetzte Verbindungen sehr ähnlich krystallisiren (vgl. S. 405). Daß man auch ziemlich ungleich constituirte Verbindungen — einfachere und zusammengesetztere Verbindungen von Schwefel mit Metallen z. B. — als des Zusammenkrystallisirens in solcher Weise fähig betrachtete, geht daraus hervor, wie Beudant

für wechselnd zusammengesetzte Krystalle Eines Minerals — des Fahlerzes z. B. — die darin gemischten Verbindungen sondern zu können glaubte. Davon war also auch nicht die Rede, daß man der Beachtung der Aehnlichkeit in der Zusammensetzung, welche die Chemiker gegen 1818 schon nach chemischen Proportionen angaben, weiter nachgegangen wäre und daß man etwa für die zusammenkrystallisirenden wasserhaltigen schwefelsauren Salze die Frage aufgeworfen hätte, ob sie mit gleichem oder verschiedenem Wassergehalt in den gemischten Krystallen enthalten seien; keine Aeußerung finden wir, welche uns schließen ließe, daß man damals daran gezweifelt habe, jeder der in einem solchen Krystalle enthaltenen Vitriole besitze darin denselben Wassergehalt, welchen er auch für sich, wenn gleich in anderer Form krystallisirend hat. So blieb die richtigere Erkenntniß der Beziehungen, in welchen Krystallform und chemische Zusammensetzung stehen, für solche gemischte Krystalle noch verborgen; sie blieb es überhaupt, so lange man in dem Streben nach ihr von dem krystallographisch Constatirten ausging und danach suchte, wie sich Das, was die Chemie ergebe, zu dem Ersteren stelle; sie offenbarte sich Mitscherlich's Scharfblick, als Dieser für Verbindungen, deren analoge chemische Zusammensetzung er zunächst constatirt hatte, Uebereinstimmung der Krystallgestalt wahrnahm und von der so gewonnenen Grundlage aus weiter forschte.

„Daß die Uebereinstimmung vieler Erscheinungen, welche die Verbindungen, die nach gleichen Proportionen zusammengesetzt sind und gleiche Krystallisation haben, in ihrem chemischen Verhalten zeigen, sich entweder gar nicht oder nur sehr gezwungen auf die Uebereinstimmung der Krystallisation, als den Grund derselben, zurückführen läßt; daß sie uns vielmehr auf einen viel tiefer verborgenen Grund hinzeigt, aus dem zugleich die Verbindung der Körper nach Voluminibus [d. i. nach chemischen Proportionen] und die übereinstimmende Krystallisation zu erklären ist“, scheine ihm gewiß zu sein, sagte E. Mitscher-

lich (1794—1863) gleich im Eingange der Abhandlung „über die Krystallisation der Salze, in denen das Metall der Basis mit zwei Proportionen Sauerstoff verbunden ist", welche er im Dezember 1819 der Berliner Akademie vorlegte*). Er hatte 1818 begonnen, die Salze der Arsensäure und der Phosphorsäure zu untersuchen — zweier Säuren, für deren jede damals gefunden worden war, daß sie 5 Prop. Sauerstoff auf 1 Prop. des anderen Elementes enthalte —, und bald die Uebereinstimmung der Krystallgestalt bei denjenigen Salzen bemerkt, welche die eine oder die andere Säure mit derselben Base und Wasser nach denselben chemischen Proportionen bildet; genauere krystallographische Bestimmungen, die er jetzt als nöthig erkannte und für welche ihm G. Rose's Anleitung und Unterstützung zu Theil wurde, stellten die Gleichgestaltigkeit dieser Salze außer Zweifel. Mitscherlich suchte erfolglos nach anderen Säuren, welche analog zusammengesetzt mit derselben Base gleich krystallisirte Salze geben; aber er erwartete nun, daß zwei analog zusammengesetzte Basen mit derselben Säure Salze von gleicher Krystallform hervorbringen müssen. Als Basen, welche mit derselben Säure gleichkrystallisirte Salze bilden, erkannte er zunächst Kali und Ammoniak; aber wenn ihm auch diese Wahrnehmung Hoffnung auf neue Aufschlüsse bezüglich der noch räthselhaften Natur des Ammoniaks versprach, war ihm doch noch werthvoller, was die Salze solcher Basen ergaben, deren Constitution bereits als festgestellt erschien: daß die Salze des Baryts, des Strontians und des Bleioxyds mit denselben Säuren gleiche Krystallgestalt haben, daß den kohlensauren Salzen des Kalks, des Zinkoxyds, des Eisen- und des Manganoxyduls dieselbe rhomboëdrische Krystallform zukomme, daß, wie seine Bestimmungen ihn schließen ließen, die schwefelsauren Salze des Manganoxyduls und des Kupferoxyds, sodann die des Eisenoxyduls und des Kobaltoxyduls, endlich die des Zinkoxyds, des Nickeloxyduls und der Magnesia bei gleichem Verhältnisse der

*) Abhandlungen der physikalischen Klasse der K. Akademie der Wissenschaften in Berlin aus den Jahren 1818 u. 1819, S. 426.

Sauerstoffgehalte der Säure, der Base und des Krystallwassers in derselben Form krystallisiren. Jetzt bekam auch richtigere Deutung, was früher schon über s. g. gemischte Vitriole von der Form des Eisenvitriols beobachtet war, in welchen man die einzelnen Vitriole mit ungleichen Wassergehalten (nach Proportionen bemessen), so wie sie ihnen für den reinen Zustand zukommen, angenommen hatte; Mitscherlich zeigte, daß die letztere Annahme ganz unrichtig ist: daß in jedem gemischten Vitriol, welcher die Krystallgestalt eines darin enthaltenen einfachen hat, der Krystallwassergehalt des letzteren auch dem beigemischten zukommt, und wenn auch er fand, daß eisenfreie Krystalle, welche mehrere schwefelsaure Salze enthalten, die Gestalt des Eisenvitriols haben können, so fügte er dieser seiner Angabe noch die hinzu, daß dann jedes in einem solchen Krystall enthaltene schwefelsaure Salz den Krystallwassergehalt des Eisenvitriols besitzt. Endlich konnte Mitscherlich auch noch mittheilen, daß alle die Doppelsalze, welche er aus den schwefelsauren Salzen der zuletzt genannten sieben Basen mit schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniak erhielt, die gleiche Krystallgestalt bei Zusammensetzung nach denselben Proportionen — nur daß die Ammoniakverbindungen immer eine gewisse Menge Wasser mehr enthalten als die Kaliverbindungen — haben.

Wie einfach und übersichtlich war jetzt, was vorher so viel Unklarheit und Verwickelung geboten hatte: die Zusammensetzung ähnlicher Substanzen nach denselben Proportionen bedinge gleiche Krystallform, und ungleiche Krystallisation ähnlicher Substanzen zeige Zusammensetzung nach verschiedenen Proportionen an; in Krystallen, welche mehrere Substanzen nach veränderlichen Verhältnissen mit einander gemischt enthalten, sei nicht Eine die, welche die Gestalt bestimme und ihre Form dem Beigemischten aufzwinge, sondern die Gestalt jedes solchen gemischten Krystalls sei die allen in demselben vorhandenen Substanzen für die Zusammensetzungen, mit welchen sie darin enthalten sind, gemeinsame, — so kann man die allgemeineren Er-

gebnisse der Untersuchungen, welche Mitscherlich hier vorlegte, zusammenfassen. — Bei allen Verbindungen, sagte Mitscherlich, welche von ihm untersucht worden seien, habe er das von ihm zuerst bei den phosphorsauren und arsensauren Salzen entdeckte Gesetz bestätigt gefunden: „daß nämlich, wenn zwei verschiedene Substanzen sich mit gleichen Voluminibus [Proportionen] einer dritten verbinden, die beiden Körper, die aus dieser Verbindung entstehen, in allen ihren Verbindungen mit anderen Substanzen Körper hervorbringen, die nach denselben Verhältnissen zusammengesetzt sind, und daß, wenn die mit ihnen verbundene Substanz dieselbe ist, die zwei aus dieser Verbindung entstandenen Körper dieselbe Form haben, und daß diese Formen so übereinstimmend sind, an Werth und Anzahl der Flächen und Winkel, daß es nicht möglich ist, irgend eine Verschiedenheit, selbst nicht einmal in den Charakteren die ganz zufällig scheinen, aufzufinden". — Welche Erkenntniß von Wahrem wurde hier geboten, und wie vielfach war sie auf Irriges gestützt, an dessen Berichtigung Mitscherlich selbst dann so großen Antheil hatte. Denn unrichtig waren noch einzelne krystallographische Bestimmungen; ich habe auf diese, und daß sie hier selbst noch für solche Substanzen vorkommen, für welche die früheren irrigen Deutungen ihrer Krystallgestalten bereits Berichtigung gefunden hatten, nicht einzugehen, weil es hier nur auf Uebereinstimmung oder wesentliche Verschiedenheit der Formen ankommt. Unrichtig war die Behauptung, daß ähnlich gestaltete analoge Verbindungen auch in den Neigungen der Flächen keine Verschiedenheit zeigen. Unrichtig waren einzelne chemische Bestimmungen, nach welchen z. B. die Formverschiedenheit des Eisen- und des Zinkvitriols, und der so wie der erstere oder so wie der letztere gestalteten einfachen oder gemischten Vitriole, auf einer Ungleichheit in dem Gehalt an Krystallwasser (dem Verhältnisse des Sauerstoffgehaltes desselben zu dem des basischen Bestandtheiles) beruhen sollte. Solche Irrthümer: gerade so weit sie Beschränkungen der von Mitscherlich entdeckten Gesetzmäßigkeit oder Ausnahmen von

derselben übersehen ließen, waren gleichsam dafür nöthig, daß diese Gesetzmäßigkeit so bestimmt erkannt, so zuversichtlich ausgesprochen werden konnte. — Wenn hier für Salze von analoger Zusammensetzung die Uebereinstimmung der chemischen Proportionen, nach welchen Säuren, Basen und Krystallwasser, wo solches vorhanden, in ihnen enthalten seien, als gleiche Krystallform bedingend hingestellt wurde, so wurde doch auch angegegeben, welche Säuren und welche Basen Salze von solcher Uebereinstimmung der Zusammensetzung zu bilden vermögen: der Grund für die spätere Aufstellung von Gruppen s. g. isomorpher Säuren und Basen war gelegt. Die Möglichkeit war gegeben, auf die Form auch solcher Verbindungen zu schließen, welche nicht im krystallisirten Zustand untersucht werden können. Als sehr wahrscheinlich betrachtete es Mitscherlich damals bereits, daß alle die schwefelsauren Salze, welche mit Krystallwasser nach denselben Proportionen vereinigt gleiche Krystallgestalt zeigen, auch wasserfrei krystallisirt gleiche Form zeigen würden; und mit noch größerer Sicherheit sprach er davon, daß auch für die Basen dieser Salze gleiche Krystallform vorauszusehen sei. Was er für Basen von der Constitution des Eisenoxyduls nicht nachweisen konnte, ließ sich für solche von der Constitution des Eisenoxyds darthun: die gleiche Krystallform des Magneteisens und des Automolits (Gahnits), in denen einerseits Eisenoxydul und Zinkoxyd als Bestandtheile enthalten seien, welche dieselbe Krystallisation hervorbringen, machte es ihm wahrscheinlich, daß auch die anderen Bestandtheile: Eisenoxyd und Thonerde, dieselbe Krystallisation in ihren Verbindungen zeigen; die Darstellung des Eisenalauns und die Uebereinstimmung desselben nach Form und Zusammensetzungsverhältnissen mit dem gewöhnlichen (Thonerde-) Alaun bestätigten diese Voraussicht; aber die Krystallisationen der letztgenannten Oxyde im freien Zustande: die des Eisenglanzes und die des Corunds, kommen sich auch so nahe, daß an ihrer Uebereinstimmung kaum zu zweifeln sei. — Nach solchen Resultaten konnte Mitscherlich wohl darauf hinweisen, es werde sich

nun auch die [wechselnd gefundene] Zusammensetzung natürlich vorkommender kohlensaurer Salze, des Granats, des Glimmers und anderer Mineralien erklären lassen, und geradezu die Hoffnung aussprechen, daß das Studium der Krystallisationen jetzt eben so sicher und bestimmt als die chemische Analyse das Verhältniß der Bestandtheile der Körper angeben werde.

Ich habe mich bei dieser ersten Mittheilung Mitscherlich's über die Beziehungen, welche zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Krystallform bestehen, etwas länger aufgehalten, denn ohne eingehendere Angaben ist dafür, wie unsere Wissenschaft mit einer so wichtigen Entdeckung bereichert wurde, eine deutlichere Vorstellung nicht zu geben. 1820 wurde diese Mittheilung in weiterem Kreise bekannt, in demselben Jahr auch durch eine Bearbeitung*), welche neben weniger erheblichen Abänderungen eine vollständigere Aufzählung der von Mitscherlich selbst untersuchten Salze brachte, und auch einen Blick auf die Zusammensetzung und die Krystallform mehrerer anderer Verbindungen, für deren einige Mitscherlich jetzt bereits die Frage aufwerfen mußte, weßhalb bei ihnen, bei anscheinend ganz gleicher Zusammensetzung, die Krystallgestalten doch verschieden sind. — In einer bald folgenden Abhandlung, welche Mitscherlich 1821 der Stockholmer Akademie vorlegte**), stellte er gleich im Anfange derselben bestimmter die Fragen: Haben die Verbindungen verschiedener Elemente mit derselben Anzahl Atome eines oder mehrerer anderer Elemente dieselbe Krystallform? ist die Identität der Krystallform nur durch die Anzahl der Atome bedingt? ist diese Form unab-

*) In den Annales de chimie et de physique, T. XIV, p. 172, als Erste Abhandlung über die Beziehung, welche zwischen der Krystallform und den chemischen Proportionen existirt: über die Identität der Krystallform bei mehreren verschiedenen Substanzen, und über die Beziehung dieser Form zu der Anzahl der elementaren Atome in den Krystallen.

**) Sie wurde in demselben Jahr in den Annales de chimie et de physique, T. XIX, p. 350 veröffentlicht, als zweite Abhandlung über die Beziehung u. s. w.: über die arsensauren und die phosphorsauren Salze.

hängig von der chemischen Natur der Elemente? Der Zufall habe ihn bei seiner ersten Beschäftigung mit diesem Gegenstande nur auf Verbindungen geführt, welche alle diese Fragen bejahend beantworten lassen, aber bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen habe er gefunden, daß Verbindungen von analoger atomistischer Zusammensetzung nicht nothwendig gleiche Krystallgestalt haben, sondern nur solche, in welchen gewisse Elemente als entsprechende Bestandtheile enthalten sind. In Beziehung auf den Einfluß, den die Elemente auf die Krystallform analog zusammengesetzter Verbindungen ausüben, ordnen sie sich in Gruppen, und als isomorphe Elemente bezeichnete Mitscherlich nun die, welche als analoge Verbindungen von derselben Krystallgestalt bildend der nämlichen Gruppe angehören. Solche sind z. B. Arsen und Phosphor, für deren analoge Verbindungen: die arsensauren und die phosphorsauren Salze er die Versuche und Beobachtungen mittheilte, welche die Uebereinstimmung der Zusammensetzung nach chemischen Proportionen und die der Krystallform außer Zweifel stellten. Jetzt fand er freilich für analog zusammengesetzte Salze die Uebereinstimmung der Gestalt nicht mehr stets so vollkommen, wie er Dies vorher angenommen hatte: bei großer Aehnlichkeit der Formen zeigten sich kleine Verschiedenheiten in den Neigungen der Flächen, die er nun auch für andere Fälle, wo er sie früher geleugnet hat, bestätigte, (für die kohlensauren Spathe, für den Schwerspath und den Cölestin, u. a.), und er beschäftigte sich mit der Frage, auf was das Auftreten solcher kleiner Winkelverschiedenheiten bei analogen Verbindungen isomorpher Elemente — das er immerhin noch als etwas nur ausnahmsweise Vorkommendes betrachtete — beruhen möge; er meinte, die verschiedene chemische Natur der isomorphen Elemente könne manchmal diesen Erfolg bedingen. Aber wichtig war, daß, während er sonst für jedes arsensaure Salz ein entsprechend zusammengesetztes und gleichgestaltetes phosphorsaures gefunden hatte, er das s. g. saure arsensaure und das saure phosphorsaure Natron zwar auch mit ganz analoger Zusammensetzung und demselben Wassergehalte

krystallisirt erhielt, aber in Gestalten, welche, obgleich demselben Krystallsysteme zugehörig, doch unter einander wesentlich verschiedene waren. Bei den Versuchen, die Ursache dieser Ungleichheit der Formen aufzufinden, erhielt er das saure phosphorsaure Natron wirklich auch manchmal in derselben Krystallgestalt, die das arsensaure Salz ihm ergeben hatte, aber ohne daß dann die Zusammensetzung dieser Krystalle des phosphorsauren Salzes von der der vorher beobachteten und wesentlich anders gestalteten Krystalle desselben Salzes verschieden gewesen wäre. Als festgestellt betrachtete Mitscherlich jetzt, daß eine Verbindung, welche aus den nämlichen Elementen nach denselben chemischen Proportionen zusammengesetzt ist, je nach der Anordnung der Atome zwei wesentlich verschiedene Krystallformen annehmen könne. Und hierin sah er auch sofort die Ursache, weßhalb analog constituirte und selbst isomorphe Elemente enthaltende Verbindungen nicht immer dieselbe Krystallgestalt zeigen: die kohlensauren Salze des Baryts und des Strontians eine andere, als die der Magnesia und des Eisenoxyduls; die Verschiedenheit der Form müsse hier auf der relativen Stellung der Atome beruhen, und Das sei daraus zu beweisen, daß dieselbe Verbindung, der kohlensaure Kalk, zwei wesentlich verschiedene Krystallformen annehmen könne und als Arragonit mit den ersteren, als Kalkspath mit den letzteren kohlensauren Salzen gleichgestaltet sei. — Das Gesetz für die Beziehung zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Krystallform lasse sich jetzt folgender Maßen aussprechen: Dieselbe Anzahl elementarer, in derselben Weise verbundener Atome bringt dieselbe Krystallform hervor; und dieselbe Krystallform ist unabhängig von der chemischen Natur der Atome, und nur bedingt durch die Anzahl und relative Stellung der Atome.

So war jetzt die Chemie mit einer Erkenntniß bereichert, welche Berzelius gleich 1821 als die wichtigste Entdeckung bezeichnete, die seit der Aufstellung der Lehre von den chemischen Proportionen gemacht worden sei, und als eine, deren diese Lehre zu ihrer Ausbildung nothwendig bedurft habe. Wie von

Vertretern der älteren Ansichten erfolgloser Widerspruch gegen diese Erkenntniß versucht und wie die letztere, die alsbald für die Erklärung der wechselnden Mischung gewisser Mineralien das von Mitscherlich 1819 Gehoffte (vgl. S. 431 f.) bewährte, durch Untersuchung natürlich vorkommender und künstlich dargestellter Verbindungen bestätigt und erweitert wurde, brauche ich hier nicht im Einzelnen zu besprechen, höchstens bezüglich der später als Lehre vom Dimorphismus bezeichneten Erweiterung des Wissens noch hinzuzufügen, daß Mitscherlich selbst bald für einen unzerlegbaren Körper auffand, was bis dahin nur gleich zusammengesetzte Verbindungen hatten vermuthen oder ersehen lassen. Für den Schwefel zeigte er 1823*), daß demselben je nach der Krystallisation unter verschiedenen Umständen wesentlich verschiedene Gestalten zukommen, und als etwas thatsächlich Erwiesenes konnte er jetzt es ansehen: daß ein und derselbe Körper, gleichgültig ob er zusammengesetzt ist oder einfach, zwei verschiedene krystallinische Formen annehmen kann.

Die Untersuchungen von Mitscherlich, über die ich hier zu berichten hatte, waren diejenigen, mit welchen dieser Forscher seine erfolgreiche wissenschaftliche Laufbahn begann. Von gleicher Bedeutung waren sie für die Chemie wie für die Mineralogie, welche letztere außerdem bald (1823) Mitscherlich den Nachweis verdankte, daß Silicate, die mit natürlich vorkommenden ganz übereinstimmen, auch künstlich gebildet werden können. An jene ersten Leistungen schlossen sich dann noch zahlreiche andere Arbeiten an, die gleichfalls die Beziehungen der Krystallform zu der Zusammensetzung zum Gegenstande hatten: die Kenntniß, welche Körper isomorph, welche dimorph sind, und welche Umstände auf die Zusammensetzung (den Krystallwassergestalt z. B.) und die Krystallform einer Verbindung von Einfluß

*) Abhandlungen der physikalischen Klasse der K. Akademie der Wissenschaften in Berlin aus den Jahren 1822 u. 1823, S. 43 (über die Körper, welche in zwei verschiedenen Formen krystallisiren); auch Annales de chimie et de physique, T. XXIV, p. 264.

sind, vervollständigten. Für viele Substanzen, namentlich künstlich darzustellende, lehrte Mitscherlich die Krystallgestalt kennen; seine genaueren Messungen ließen ihn (1823) den Einfluß entdecken, welchen die Temperatur auf die Größe der Winkel an gewissen Krystallen ausübt. Für viele Verbindungen bestimmte er die Zusammensetzung, und von besonderer Wichtigkeit gerade für die Beziehungen, welche die Zusammensetzung und die Krystallform verknüpfen, waren seine Entdeckung der Selensäure (1827) und die Unterscheidung der beiden Säuren des Mangans (1830). Nach anderen Richtungen förderte er unsere Wissenschaft in hervorragender Weise durch seine Untersuchungen über das specifische Gewicht von Dämpfen (1833) und (von demselben Jahre an) durch Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie. Ich werde an die Resultate einzelner dieser Untersuchungen später noch zu erinnern haben; jetzt haben wir zu betrachten, wie nach der Entdeckung des Isomorphismus die Ansichten über die den Elementen beizulegenden Atomgewichte sich gestalteten.

Mitscherlich selbst schloß sich bei der Darlegung der ersten Früchte seiner Forschungen den Ansichten an, welche Berzelius bezüglich der Zusammensetzung der Verbindungen nach chemischen Proportionen aufgestellt hatte. In seiner 1819 vorgelegten Abhandlung (vgl. S. 409 f.), in welcher er noch nicht auf Grund des von ihm Gefundenen zu Gunsten der atomistischen oder der, der letzteren gegenüber in Deutschland noch vielfach festgehaltenen dynamischen Theorie zu entscheiden wagte, faßte er die Gewichtsmengen, nach welchen sich die Elemente vereinigen, geradezu als Volume der letzteren auf, so wie es einige Jahre vorher Berzelius (vgl. S. 362 ff.) gethan hatte, der jedoch damals die schon vorher anerkannte atomistische Theorie als die Grundlage der Lehre von den chemischen Proportionen stärker hatte hervortreten lassen (vgl. S. 372 f.); auf diese Theorie stützte sich auch Mitscherlich von 1821 an rückhaltlos. Jene

Gewichtsmengen oder Proportionen nahm der Letztere 1819 den Atomgewichtsbestimmungen Berzelius' entsprechend an, für welchen also z. B. die richtige Zusammensetzung des Zinkvitriols sich durch $ZnO^2, 2SO^3 + 14H^2O$ ausdrückte; doch gab Mitscherlich den Wassergehalt dieses Salzes, den Sauerstoffgehalt des Wassers auf den der Base als Einheit beziehend, zu 7 Proportionen an, und ähnliche, gleichsam abkürzende Angaben finden sich da schon bei ihm für andere krystallwasserhaltige Salze. Wichtiger ist, daß Mitscherlich die Fähigkeit zweier Körper, gleichgestaltete ähnliche Verbindungen zu bilden, als Beweis dafür hinstellte, daß die Zusammensetzung jener Körper nach Proportionen dieselbe sei. Wenn Berzelius (vgl. S. 374 ff.) auf Grund der Sauerstoffprogression für die Oxydationsstufen des Eisens das Eisenoxydul als 2, das Eisenoxyd als 3 At. Sauerstoff auf 1 At. Eisen enthaltend betrachtet, und dann wegen des ähnlichen chemischen Verhaltens des Zinkoxyds und des Eisenoxyduls auch in dem ersteren 2 At. Sauerstoff, und in der Thonerde wegen der Sauerstoffverhältnisse ihrer Verbindungen 3 At. Sauerstoff auf 1 At. Metall angenommen hatte, so erhielten diese Ermittelungen, so weit sie gleichartige Constitution gewisser Oxyde betrafen, jetzt eine glänzende Bestätigung dadurch, daß Mitscherlich als aus seinen Untersuchungen hervorgehend angab, alle analogen Verbindungen des Eisenoxyduls und des Zinkoxyds wie auch die des Eisenoxyds und der Thonerde, und diese beiden letzteren Basen selbst, seien gleichgestaltet. Aber auch die für jedes einzelne dieser Oxyde von Berzelius damals angegebene Zusammensetzung nach chemischen Proportionen betrachtete Mitscherlich als durch den Ersteren außer Zweifel gestellt; überhaupt bot die Entdeckung des Isomorphismus zunächst keinen Anlaß, an Berzelius Bestimmungen der Atomgewichte der Elemente Etwas zu ändern, sofern diese Bestimmungen und die ihnen entsprechend anzunehmenden Zusammensetzungsverhältnisse für die Verbindungen mit Allem, was zuerst über isomorphe Verbindungen bekannt wurde, in Einklang standen.

Etwa zehn Jahre später, als der Isomorphismus noch vieler anderer Verbindungen und u. a. auch der der chromsauren und der schwefelsauren Salze erkannt war, würden sich solche Aenderungen als nöthig erwiesen haben, wenn Berzelius noch an den Bestimmungen, wie er sie 1818 gegeben oder so wie vorher gelassen hatte (vgl. S. 376), festgehalten und z. B. noch die Chromsäure als CrO^6 neben der Schwefelsäure als SO^3 betrachtet hätte; aber da hatte Berzelius bereits für viele Elemente die Atomgewichte anders angenommen als früher. Merkwürdig ist es in der That, wie seine Ansichten über die Atomgewichte nicht etwa nur dafür ausreichten, daß sie den zuerst bekannt gewordenen Fällen von Isomorphismus genügten, sondern daß er selbst sie dann in einer Weise modificirte, welche sie nun auch neuen, und zwar erst nachher erkannten Fällen von Isomorphismus genügen ließ. — 1826 veröffentlichte Berzelius die Ergebnisse, zu welchen ihn bei der Bearbeitung einer neuen Auflage seines Lehrbuchs der Chemie eine Revision alles Dessen geführt hatte, was zur Beurtheilung der Atomgewichte der Elemente dienen könne *). Er hob hier hervor, welche Unsicherheit daraus hervorgehe, wenn man für jede Verbindung aus zwei Elementen, für die nur Vereinigung nach Einem Verhältnisse zur Zeit bekannt ist, annehmen wolle, daß in ihr 1 Atom des einen auf 1 At. des anderen Elementes komme, und er erörterte dann, welche Anhaltspunkte für die Ermittelung der atomistischen Zusammensetzung von Verbindungen und der Atomgewichte der Elemente verlässigere Resultate versprechen. Resultate, welche keinem Zweifel unterworfen seien, erhalte man nur da, wo man bestimmen könne, nach welchem Volumverhältniß sich gasförmige Elemente vereinigen; daß gleiche Volume der Elemente im Gaszustand gleich viele Atome in sich enthalten, wurde da noch von ihm ganz allgemein als

*) Poggendorf's Annalen der Physik und Chemie, Bd. VII, S. 397, Bd. VIII, S. 1 und 177: über die Bestimmung der relativen Zahl von einfachen Atomen in chemischen Verbindungen.

etwas Zuverlässiges hingestellt, und den Chemikern (und namentlich Thomson), welche daran nicht glaubten (vgl. S. 359 und 381), vorgeworfen, daß sie auch bezüglich dieses einzig sicheren Verfahrens den Samen des Zweifels auszustreuen versucht haben. Für die weitaus größere Zahl von Elementen, welche nicht für sich in dem Gaszustand untersucht werden können, geben die Betrachtung der Sauerstoffmengen in ihren verschiedenen Oxydationsstufen und der Verhältnisse der Sauerstoffgehalte in den Verbindungen derselben, die Beachtung, welche Mengen von ihnen sich isomorph zu vertreten vermögen, und letztlich auch die des Dulong-Petit'schen Gesetzes Anhaltspunkte. Für die Chromsäure fand jetzt Berzelius den Umstand, daß in ihren neutralen Salzen der Sauerstoffgehalt der Base ein Dritttheil von dem der Säure ist, so wie in denen der Säuren R + 3O, entschieden dafür sprechend, auch ihr komme diese Constitution und die Formel $Cr O^3$, dem Chromoxyd die Formel $Cr^2 O^3$ zu, dem Chrom ein nur halb so großes Atomgewicht, als er früher dafür angenommen hatte, aber auch denjenigen Metallen, deren Oxyde mit dem Chromoxyd isomorph sind, wie Aluminium oder Eisen, und endlich auch den Metallen, deren Oxyde mit dem Eisenoxydul, jetzt Fe O, isomorph sind. So ergebe sich, daß man die stärkeren Basen als aus 1 At. Metall und 1 At. Sauerstoff zusammengesetzt anzusehen habe, und danach seien die Atomgewichte der Metalle zu berechnen. Einen überzeugenden Grund dafür, daß die sich jetzt halb so groß, als früher angenommen war, ergebenden Atomgewichte der Metalle die richtigen seien, sah Berzelius nun auch darin, daß dann die Wärmecapacität der Atome des Schwefels und der meisten Metalle sich annähernd gleich groß herausstellt; einige Elemente machten allerdings immer noch Ausnahmen von dem Dulong-Petit'schen Gesetz. Ohne weiter auf Einzelnheiten einzugehen lasse ich nur für die Elemente, deren Atomgewichte ich nach Berzelius' Annahmen im Jahre 1818 S. 376 angegeben habe, und wenige andere die Bestimmungen hier folgen, zu welchen er 1826, wiederum für O = 100 (und eingeklammert für O = 8) kam:

H	6,24	(0,499)	Mo	598,5	(47,9)	Pb	1294,5	(103,6)
C	76,44	(6,11)	Cr	351,8	(28,1)	Sn	735,3	(58,8)
S	201,2	(16,10)	Pt	1215,2	(97,2)	Fe	339,2	(27,1)
N	88,52	(7,08)	Au	1243,0	(99,4)	Zn	403,2	(32,3)
Cl	221,3	(17,70)	Ag	1351,6	(108,1)	Ca	256,0	(20,5)
P	196,2	(15,70)	Hg	1265,8	(101,3)	Na	290,9	(23,3)
As	470,0	(37,60)	Cu	395,7	(31,7)	K	489,9	(39,2)

Berzelius selbst sagte, daß ihn zu der Abänderung seiner Ansichten hauptsächlich die Beachtung Dessen, was den Isomorphismus betreffe, veranlaßt habe, und daß bei den neuen Festsetzungen der Atomgewichte ihm vor allem Anderem die Sauerstoffverbindungen des Chroms (und die, damals aber nicht alle richtig ermittelten des Mangans) dafür bestimmend gewesen seien, wie man sich die atomistische Constitution der Metalloxyde zu denken habe; welchen Werth er auf das Zutreffen des Dulong-Petit'schen Gesetzes legte, haben wir auch so eben gesehen. Aber die ganze Auffassung der Constitution vieler Verbindungen wurde nun eine einfachere: bei der Annahme, daß in den stärkeren Basen gleich viele Atome Metall und Sauerstoff mit einander verbunden seien, stellten sich auch die zahlreichen neutralen Salze der Metalloxyde, in welchen früher von Berzelius auf 1 At. Base 2 At. Säure angenommen worden waren, jetzt als gleich viele Atome Base und Säure enthaltend hin. So, wie er es jetzt that, sei die atomistische Constitution vieler Metalloxyde und ihrer neutralen Salze freilich schon von Anderen betrachtet worden — ich brauche nicht daran zu erinnern, daß Wollaston, Thomson, Prout, L. Gmelin z. B. Dies gethan hatten —, meinte Berzelius 1827*), aber wenn es ein Glück sei, das Richtige zu finden, so sei das eigentlich Werthvolle doch erst der Beweis der Richtigkeit. Etwas von Annäherung an die, von Anderen damals gemachten Annahmen für die Atom- oder Mischungsgewichte der Elemente und gleichartigere Formulirung solcher Verbindungen, für welche Aehnlichkeit der Zusammensetzung oder des Verhaltens anzu-

*) In seinem Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, VII. Jahrgang (für 1826), S. 70.

erkennen war, ohne daß sie Berzelius als analog constituirte betrachtete, wurde dadurch vermittelt, daß Dieser für zwei Atome eines Elementes, namentlich wenn diese nach seinen Annahmen in solchen Verbindungen Einem Atom eines anderen entsprechen, das durchstrichene Zeichen in Anwendung brachte; übersichtlicher stellten sich neben PbO die Formeln $Pb\not{C}l$ und $\not{H}O$, als $PbCl^2$ und H^2O. Viele Verbindungen erhielten jetzt Formeln, welche ohne diese Abkürzung geschrieben die früher (vgl. S. 370) als unzulässig betrachtete Halbirbarkeit*) stärker hätten hervortreten lassen: $\not{H}\not{C}l$, $\not{H}\not{N}\not{C}$, $\not{N}\not{H}^3$ statt H^2Cl^2, $H^2N^2C^2$, N^2H^6 u. s. w.; diese Formeln, an der Stelle der halbirten HCl u. s. w., boten den Vortheil, die Quantitäten der durch sie bezeichneten Körper anzugeben, welche den durch die einfachsten Formeln anderer ähnlich wirkender Körper ausgedrückten Mengen derselben der Wirkungsgröße nach entsprechen: die Quantitäten, welche Wollaston, Thomson, L. Gmelin u. A. unter Annahme zweifach so großer Atomgewichte für Wasserstoff, Chlor, Stickstoff im Vergleiche zu dem des Sauerstoffs geradezu durch die Formeln HCl, HNC^2, NH^3 angaben.

Berzelius hielt an seinen Atomgewichtsbestimmungen für die so eben genannten Elemente auf Grund seiner noch unerschütterten Ueberzeugung (vgl. S. 420) fest, daß bei diesen gasförmigen unzerlegbaren Körpern das Verhältniß der Gewichte

---

*) Bezüglich dieses Punktes war aber jetzt Berzelius ganz anderer Meinung als früher. „Die Vermuthung, daß eine Verbindung von 1 At. eines Elementes mit 1 At. eines anderen in der Natur nicht existire, obgleich sie es nach unseren Rechnungen thut, kann einigen Grund darin bekommen, daß ein solches, aus zwei Sphären zusammengesetztes Atom nur eine lineare Dimension haben würde, während dagegen aus 3, 4, 5, 6 u. s. w. Sphären Körper entstehen, welche, wenn ich so sagen darf, den Keim zu der bestimmten mathematischen Figur enthalten, die an ihren Krystallen in so großer Regelmäßigkeit wahrzunehmen ist". So sprach sich Berzelius 1826 (in Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, Bd. VII, S. 416) und noch später (z. B. 1835 in der dritten Auflage seines Lehrbuchs der Chemie, Bd. V, S. 93 f.) aus.

gleicher Volume auch das der Atomgewichte sei, und an diese, seiner Ansicht nach sichersten Bestimmungen lehnte er andere darauf hin an, daß für analog sich verhaltende Verbindungen dieselbe atomistische Constitution zu vermuthen sei; seine Annahme für das Atomgewicht des Phosphors fußte z. B. namentlich auch darauf, daß dem mit Wasserstoffsäuren verbindbaren Phosphorwasserstoff dieselbe atomistische Constitution zukomme, wie dem Ammoniak. — Aber in demselben Jahre, 1826, wurde das als sicherst betrachtete Fundament seiner Atomgewichtsbestimmungen erschüttert. Dumas begann in diesem Jahre seine Untersuchungen über das specifische Gewicht von Dämpfen — Untersuchungen, bei welchen er das von ihm ausgesonnene und seitdem so oft benutzte Verfahren in Anwendung brachte.

Die Abhandlung *), in welcher Dumas im Anfange des Jahres 1827 die ersten Resultate seiner Versuche über diesen Gegenstand kennen lehrte, hatte ausdrücklich die Erörterung einiger Punkte der atomistischen Theorie zum Gegenstand, und namentlich die Ermittelung der Atomgewichte einiger unzerlegbaren Körper. Die im Allgemeinen bisher bezüglich dieser Gewichte erlangten Resultate betrachtete Dumas als unsichere; zuverlässigere Resultate erhalte man durch die directe Ermittelung der specifischen Gewichte der Elemente für den elastisch-flüssigen Zustand oder durch die indirecte Ableitung jener Gewichte für die Elemente aus denen der Verbindungen derselben. An Ampère's theoretische Betrachtungen erinnerte Dumas (auch Avogadro's erwähnte er einmal): daß man bei der Annahme, in allen elastischen Flüssigkeiten seien (für dieselben äußeren Umstände) die Molecüle gleich weit abstehend und also in gleichen Volumen in gleich großer Anzahl enthalten, auch die Molecüle der unzerlegbaren Gase als einer noch weiteren Theilung fähig betrachten müsse; und er hob hervor, daß sich zur Zeit noch nicht angeben lasse, aus wie vielen kleinsten Theilchen die Molecüle der elementaren Gase bestehen. Die so lange vernach-

*) Annales de chimie et de physique, T. XXXIII, p. 337: Abhandlung über einige Punkte der atomistischen Theorie.

lässigt gebliebene Unterscheidung der physikalischen Molecüle und der chemischen Atome trat wieder hervor: uns jetzt allerdings deutlicher als den meisten damaligen Chemikern, welche theilweise dadurch zu einer Mißdeutung veranlaßt sein mochten, daß Dumas in seiner Darlegung die physikalisch kleinsten Theilchen und die chemisch kleinsten Theilchen nicht consequent durch besondere Benennungen unterschied: beide bezeichnete er als Molecüle, die letzteren auch als Elementarmolecüle, die ersteren auch als Atome*). Zunächst stellte Dumas an eine

*) Den von ihm getheilten Ansichten über die Constitution der Gase entspreche es, sagte z. B. Dumas, das Wasser als aus 1 At. Wasserstoff und 1/2 At. Sauerstoff, die Chlorwasserstoffsäure als aus 1/2 At. Chlor und 1/2 At. Wasserstoff bestehend zu betrachten; was Berzelius (in Dessen Jahresbericht, VII. Jahrgang, S. 80) zu der Bemerkung veranlaßte: sonst sei gewöhnlich eine Hypothese, sobald sie zu einer Absurdität führte, als widerlegt angesehen worden. — Auch in dem I. Bande seines Lehrbuchs der angewandten Chemie, 1828, bezeichnete Dumas die Theilchen eines gasförmigen Körpers, auf deren Zahl und Abstand das Volum beruht, als Atome. Ziehe man in Betracht, daß verschiedene Gase sich bezüglich der Einwirkung der Temperatur und des Drucks in ganz gleicher Weise verhalten, so werde man zu der Folgerung veranlaßt, daß in den Gasen allgemein für gleiche äußere Umstände der Abstand der Atome ein gleich großer sei oder daß gleiche Volume verschiedener Gase dieselbe Anzahl Atome einschließen. Das relative Gewicht der s. g. Atome verschiedener elementarer Gase sei in einzelnen Fällen direct (aus der Ermittelung der specifischen Gewichte), in anderen Fällen aus Voraussetzungen bezüglich der Volumzusammensetzung gasförmiger Verbindungen indirect abzuleiten. Aber diese Atome seien, wie die Verdoppelung des Volums bei dem Uebergange von Chlorgas in Chlorwasserstoffgas oder von Sauerstoffgas in Wasserdampf u. s. w. schließen lasse, noch weiter theilbar: sie seien physikalische Theilchen, welche die Wärme bei der Gas- oder Dampfbildung von einander zu trennen vermöge, aber fähig, durch chemische Einwirkung noch weiter zertheilt zu werden. Zu je einem s. g. Atom oder physikalischen Theilchen sei eine ganze und wahrscheinlich sehr kleine Anzahl chemischer Theilchen vereinigt; aber diese Anzahl sei nicht zu bestimmen, und man müsse sich mit der Kenntniß der relativen Gewichte der physikalischen Theilchen oder Atome (unserer Molecüle) begnügen. Zu den in diesem Sinne aufgefaßten Atomen brachte Dumas damals auch Das in Beziehung, was Dulong und Petit über die gleiche Wärmecapacität elementarer Atome für den starren Zustand und Mitscherlich über isomorphe Bestandtheile als atomistisch analog constituirte gefunden hatten.

chemische Formel die Anforderung, daß sie angebe, wie viel von den Bestandtheilen zu Einem Volum einer Verbindung, diese gasförmig genommen, zusammentrete. Dazu, die Angabe dieser Zusammensetzung der Verbindungen nach Volum in weiterem Umfang als bisher zu ermöglichen, sollten Dumas' neue Bestimmungen dienen. Für das Jod fand er das specifische Gewicht des Dampfes im Wesentlichen Gay-Lussac's Voraussagung (vgl. S. 371) und Berzelius' Annahme des Atomgewichtes dieses Körpers (damals 61,5 für O = 8) entsprechend, aber für den Quecksilberdampf ein specifisches Gewicht, welches sich zu dem des Sauerstoffgases fast genau wie 50,5 zu 8 verhielt — Berzelius nahm das Atomgewichtsverhältniß dieser beiden Elemente früher wie 202 zu 8, 1826 wie 101 zu 8 an —; Dumas selbst verschob die Folgerungen aus dieser Thatsache bis zu einer umfassenderen Untersuchung der Quecksilberverbindungen. Wie viel Ein Volum einiger anderer Elemente im Gaszustande wiege, suchte er aus der Dampfdichte ihrer Verbindungen unter der Voraussetzung des Volumverhältnisses, nach welchem die Bestandtheile zu ihnen zusammengetreten seien, abzuleiten; für unsere Betrachtung ist ein Verweilen bei den Zahlen, zu welchen er kam: wie einzelne derselben den neueren Atomgewichten Berzelius' entsprachen und andere nicht, unnöthig, denn hier kommt es uns darauf an, was directe Bestimmungen der specifischen Gewichte von Elementen im elastisch-flüssigen Zustande bezüglich der den letzteren beizulegenden Atomgewichte ergaben. — Berzelius meinte schon 1827*), das dem Quecksilber nach der Dampfdichte desselben zukommende Atomgewicht würde doch die Verbindungsverhältnisse vieler Verbindungen sehr complicirt ausfallen lassen; aber bald ergab sich ihm noch mehr Grund, daran zu zweifeln, daß das Verhältniß der für gas- oder dampfförmige Elemente gefundenen specifischen Gewichte das der Atomgewichte mit Sicherheit angebe.

*) In seinem Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, VII. Jahrgang, S. 82.

Dumas bestimmte 1832 *) die Dampfdichte des Phosphors und die des Schwefels und fand die erstere (ich beziehe die Resultate stets auf das specifische Gewicht des Sauerstoffgases = 8) = 31,4, die letztere = 48 nahezu, während Berzelius damals (für O = 8) die Atomgewichte P = 15,7, S = 16,1 und Hg noch = 101,3 setzte, das Quecksilberoxyd als HgO, die Phosphorsäure als P^2O^5, den Phosphorwasserstoff als P^2H^6, die Schwefelsäure als SO^3 betrachtete. Dumas, bei welchem jetzt die Unterscheidung zwischen Molecülen und Atomen wieder etwas zurücktrat, glaubte, daß man für Quecksilber und Phosphor die Atomgewichte den specifischen Gewichten entsprechend zu setzen, die eben genannten Verbindungen als Hg^2O, PO^5, PH^6 zu betrachten habe und die Voraussetzungen, daß die Quecksilberverbindungen mit den Verbindungen anderer Metalle, die Verbindungen des Phosphors mit denen des Stickstoffs analoge atomistische Constitution haben, fallen lassen müsse; aber dafür, daß man consequenter Weise auch dem Schwefel das der für ihn bestimmten Dampfdichte entsprechende Atomgewicht beizulegen habe, sprach er sich doch nicht aus, sondern er meinte, hier möge etwas Ausnahmsweises vorliegen und bei anderen Temperaturen (die er freilich niedriger, als seine Versuchstemperaturen, nicht höher vermuthete) möge sich die Dampfdichte des Schwefels $^1/_3$ so groß als die von ihm gefundene ergeben. — Berzelius sah aber hierin einen Anhaltspunkt dafür, daß auch für die vorgenannten Elemente: Quecksilber und Phosphor, die vorher von ihm angenommenen Atomgewichte beizubehalten seien. Er machte 1833 **) geltend, daß das Zugeständniß einer Ausnahme auch in sich schließe, daß die Möglichkeit mehrerer zugegeben sei, und unter Erinnerung daran, daß die aus den specifischen Gewichten der Elemente im dampfförmigen Zustande zu folgernden Atomgewichte derselben theilweise auch mit dem Dulong-Petit'schen Gesetz, so wie auch

*) Annales de chimie et de physique, T. XLIX, p. 210 u. T. L, p. 170.

**) In seinem Jahresbericht, XIII. Jahrgang, S. 61.

mit den auf Grund der Vergleichung der Verbindungen vom rein chemischen Gesichtspunkt aus abgeleiteten in Widerspruch stehen, sah er es jetzt als durch Dumas' Resultate bewiesen an: daß sich die specifischen Gewichte der Elemente für den elastisch-flüssigen Zustand nicht nothwendig wie die Atomgewichte derselben verhalten, und ganz besonders gelte Dies für diejenigen Elemente, welche nicht permanent gasförmig seien. Es gebe keinen absolut verlässigen Anhaltspunkt für die Bestimmung der Atomgewichte; Alles, was auf die letzteren könne schließen lassen, sei in Betracht zu ziehen, und das am Sichersten zum Ziele Führende bleibe die Beachtung der multiplen Verhältnisse, nach welchen sich die Elemente zu mehr oder weniger zusammengesetzten Verbindungen vereinigen.

So war auch das Hülfsmittel für die Bestimmung der Atomgewichte der Elemente ein unzuverlässiges geworden, welches Berzelius wenige Jahre vorher (vgl. S.420) als das einzige ganz sichere betrachtet hatte. Auch Mitscherlich, welcher die Bestimmungen des specifischen Gewichtes von Dämpfen fortsetzte, die von Dumas bezüglich des Quecksilbers, des Phosphors und des Schwefels erhaltenen Resultate bestätigte und das specifische Gewicht des Bromdampfes (zu 40, wenn das des Sauerstoffgases = 8) und des Arsendampfes (zu 75 ungefähr) ermittelte, sprach sich 1833 *) dahin aus, daß bei den einfachen wie bei den zusammengesetzten Gasen die Anzahl der in gleichen Volumen enthaltenen Atome nicht immer gleich groß sei, wohl aber diese Anzahlen stets in einfachen Verhältnissen unter einander stehen.

Damit war man im Princip darauf zurückgekommen, wie Thomson schon 1816 (vgl. S. 381) die Beziehungen zwischen Atomgewicht und Volumgewicht bei Gasen aufgefaßt hatte, und

*) Abhandlungen der physikalischen Klasse der K. Akademie der Wissenschaften zu Berlin aus dem Jahre 1833 (Ueber das Verhältniß des specifischen Gewichtes der Gasarten zu den chemischen Proportionen); auch in Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, Bd. XXIX, S. 193.

von diesem Gesichtspunkt aus wäre für Berzelius eigentlich jetzt nichts mehr Dem im Wege stehend gewesen, nun auch für Wasserstoff, Chlor, Stickstoff zuzugeben, daß gleiche Volume dieser Gase eine andere Anzahl Atome enthalten können, als ein eben so großes Volum Sauerstoffgas, und die Atomgewichte dieser Elemente — in Uebereinstimmung mit den denselben von so vielen Chemikern beigelegten Atom-, Aequivalent- oder Verbindungsgewichten — so groß anzunehmen, daß analogen Wasserstoff- und Metallverbindungen oder analogen Chlor- und Sauerstoffverbindungen dasselbe atomistische Zusammensetzungsverhältniß zukomme. Aber Berzelius ging auf eine solche Abänderung der von ihm vorher für jene Elemente abgeleiteten Atomgewichte nicht ein. Was er 1826 (vgl. S. 420) bezüglich der Erkenntniß des atomistischen Zusammensetzungsverhältnisses von Verbindungen aus der Kenntniß der Volumverhältnisse, nach welchen sich die gasförmigen Elemente verbinden, und bezüglich der Ableitung der Atomgewichte der letzteren gesagt hatte, wiederholte er noch 1835*) wörtlich, mit der einzigen Beschränkung, daß er jetzt nur von permanent gasförmigen Elementen sprach, und für nicht permanent gasförmige (für Dämpfe) sah er es als wahrscheinlich an, bei ihnen könne das Verhältniß zwischen Volum und Atomenanzahl Veränderlichkeiten unterworfen sein. Was von älteren und neueren Bestimmungen der specifischen Gewichte permanenter und condensirbarer elementarer Gase (resp. Dämpfe) den früheren Atomgewichtsannahmen entsprach, wurde noch als denselben zu Grunde liegend oder sie bestätigend hingestellt; was ihnen nicht entsprach, als Beispiele für Ausnahmen abgebend. Und merkwürdig ist wiederum, wie die von Berzelius 1826 abgeleiteten und dann festgehaltenen Atomgewichte Thatsachen entsprachen, welche erst später aufgefunden wurden: so dem, nachher als für die Festsetzung des Atomgewichtes des Chlors so wichtig betrachteten Isomorphismus der überchlorsauren und der übermangansauren Salze, welchen Mitscherlich 1830 entdeckte und 1832 specieller darlegte.

*) In dem V. Bande der dritten Auflage seines Lehrbuchs der Chemie.

Allgemeine Annahme für die Angabe der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen fanden aber bei den Chemikern um jene Zeit die Berzelius'schen Atomgewichte nicht; so wie früher (vgl. S. 382 ff.) gaben Viele anderen Zahlen dafür den Vorzug. Nur bezüglich weniger Repräsentanten unserer Wissenschaft darf ich hier darauf hinweisen, wie ihre Ansichten hierüber gegen oder bald nach 1830 weniger oder mehr von den durch Berzelius vertretenen abwichen.

Darauf, daß H. Davy seine s. g. Proportionen beibehielt, brauche ich nach dem S. 387 Gesagten nicht zurückzukommen.

Dumas hob 1828 in dem I. Bande seines Lehrbuchs der angewandten Chemie, da wo er von den Verbindungsgewichten der Körper handelte, den Begriff des Aequivalenzverhältnisses auch für chemische Elemente scharf hervor: als Verbindungsgewicht eines Metalles die Menge desselben genommen, welche sich mit 100 Gewichtstheilen Sauerstoff zu dem niedrigsten basischen Oxyde des betreffenden Metalles vereinigt; als Verbindungsgewicht eines säurebildenden Elementes die Gewichtsmenge desselben, die in einer Quantität Säure enthalten ist, durch welche eine, 100 Gewichtstheile Sauerstoff einschließende Menge Base neutralisirt wird. Aber von diesen Verbindungsgewichten der Elemente wurden die relativen Gewichte der Atome derselben, in dem bereits S. 424 f. erläuterten Sinn, unterschieden. Die da von Dumas angenommenen Atomgewichte stimmten für weitaus die Mehrzahl der Elemente mit den von Berzelius 1826 adoptirten im Wesentlichen überein, und von den Abweichungen erwähne ich hier nur des für Quecksilber entsprechend der Dampfdichte (vgl. S. 426 f.) und des für Kohlenstoff angegebenen Atomgewichtes. In Einklang mit Gay-Lussac's Voraussetzung (vgl. S. 371) bezüglich der Dampfdichte des Kohlenstoffs setzte Dumas das Atomgewicht dieses Elementes halb so groß ($C = 3$, für $O = 8$), als Dies Berzelius und die meisten anderen Chemiker thaten, und er betrachtete 1 At. Kohlensäure als $1C + 1O$, 1 At. Kohlenoxyd als $2C + 1O$, 1 At. ölbildendes Gas als $2C + 2H$ einschließend u. s. w.

Diese Annahme für das Atomgewicht des Kohlenstoffs lag den Angaben über die atomistische Zusammensetzung von Kohlenstoffverbindungen zu Grunde, welche außer von Dumas selbst auch von mehreren anderen französischen Chemikern um und nach 1830 gemacht wurden *).

Gay-Lussac selbst hielt damals in seinen Vorlesungen über Chemie **) an jener Voraussetzung bezüglich der Dampfdichte des Kohlenstoffs fest, wo es sich ihm um Angabe der Zusammensetzung von Verbindungen dieses Elementes (z. B. des Zuckers) nach Volumen der Bestandtheile handelte; aber die Gewichte, welche er als Atomgewichte bezeichnete, standen keineswegs im Verhältnisse der gefundenen oder vermutheten specifischen Gewichte der Elemente für den Gaszustand. Atomgewichte, Aequivalentgewichte, chemische Proportionen waren ihm gleichbedeutende Ausdrücke; in den basischen Oxyden nahm er im Allgemeinen 1 At. Metall und 1 At. Sauerstoff an, in neutralen Salzen auf 1 At. Base 1 At. Säure, worin 1 At. des säurebildenden Elementes. Die von ihm angegebenen Atomgewichte (er bezog sie auf O = 1) waren, bezogen auf O = 8, H = 1, C = 6,1, Cl = 35,4, S = 16,1, N = 14,1, P = 15,7, Na = 23,3, Ca = 20,5, Al = 9,1, Fe = 27,1, Cu = 31,7, Pb = 103,6, Sn = 58,8 u. s. w.

Gay-Lussac's Atomgewichte wären wohl richtiger als Verbindungsgewichte bezeichnet gewesen, denn in 1 Atomgewicht einer Verbindung dachte er sich auch Bruchtheile eines elementaren Atomes eingehend (in 1 At. Phosphorsäure z. B. $2\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff). Auf solche Verbindungsgewichte, die er als Mischungs-

*) Noch 1833 (Annales de chimie et de physique, T. LII, p. 299) sprach sich Dumas dahin aus, daß nicht nur nach seiner Ueberzeugung sondern auch nach dem Urtheile der geschicktesten Chemiker Frankreichs diese Annahme für das Atomgewicht des Kohlenstoffs wahrscheinlicher sei als die von Berzelius gemachte; und selbst noch neun Jahre später gebrauchte er dieses Atomgewicht (C = 3 mit H = 0,5 für O = 8) zur Angabe der Zusammensetzung von Verbindungen.

**) So in den 1828 gehaltenen, 1833 als Cours de chimie veröffentlichten Vorlesungen.

... wie
der ... der Ver-
jene ... welche
früh ... Mischungs-
Vor ... und ich
scha ... und die
geg ... Aequivalent-
Be ... Mischungs-
... Dulong-Petit-
bra ... Mischungsgewichte
... demselben Ver-
an ... Summe derselben;
de ... immer analoge
an ... betrachtete er
... Atom-
... Ent-

... Erkenntniß
... der Ent-
... Arbeiten,
... Wirk-
... nament-
... Theorie
... durch
... bekannt,
... des Am-
... nach
... gemachter
... des gal-

... Bd. I, S. 31 ff.

vanischen Stromes beobachtet: zuerst in der Zerlegung des Wassers durch Carlisle und Nicholson 1800. Es wurde erkannt, daß bei der letzteren Art der Zersetzung (durch den galvanischen Strom) die Bestandtheile der zerlegten Verbindung räumlich gesondert ausgeschieden werden, und darauf, daß im Gegensatze hierzu bei der ersteren Art der Zersetzung (durch electrische Funken) die Bestandtheile gemengt zur Ausscheidung kommen, bald aufmerksam gemacht, so z. B. 1803 durch Berthollet. Frühere Wahrnehmungen vervollständigend zeigten in demselben Jahre Berzelius und Hisinger, daß bei Entladung einer galvanischen Säule durch eine leitende Flüssigkeit die Bestandtheile der letzteren sich von einander trennen, namentlich aus gelösten Salzen die darin enthaltenen Säuren und Basen frei gemacht werden, und dabei der Sauerstoff und die Säuren sich nach dem positiven Polende, brennbare Körper und Basen sich nach dem negativen Polende hin begeben und hier von einander getrennt sich ausscheiden oder ansammeln. Von 1806 an bestätigten und erweiterten H. Davy's Untersuchungen, was hier gefunden war; sie ließen die Einwirkung der galvanischen Electricität auf Verbindungen als eines der kräftigsten Mittel zur Zersetzung der letzteren und zur gesonderten Ausscheidung der Bestandtheile erkennen, und die glänzendsten Resultate solcher electrochemischer Zerlegung wurden von Davy 1807 durch die Isolirung der in den fixen Alkalien enthaltenen Metalle, 1808 durch die Reduction verschiedener Erden erlangt. Manches wurde nachher noch über die zersetzenden Wirkungen der Electricität gearbeitet, ohne Ergebnisse von eben so großer Wichtigkeit zu bringen, bis Faraday diese Wirkungen genauer quantitativ ermittelte und zu der Entdeckung des electrolytischen Gesetzes kam.

Die Electricitätslehre, welche schon vorher für die Erklärung des Qualitativen der chemischen Erscheinungen in Anwendung gebracht worden war, wurde durch diese Entdeckung mit einer der wichtigsten Lehren der theoretischen Chemie: der auf die quantitative Zusammensetzung der chemischen Verbindungen be-

züglichen, enge verknüpft. Und auch für andere Arbeiten, welche M. Faraday (1791—1867) während seiner erfolg= und ruhm=reichen wissenschaftlichen Thätigkeit auf dem Gebiete der Chemie ausführte, haben wir Dessen eingedenk zu sein, daß sie nicht etwa nur über die Existenz und das Verhalten gewisser Körper Neues lehrten, sondern Wichtigstes durch die Bedeutung, welche die für einzelne Substanzen erlangten Resultate für allgemeinste Lehren unserer Wissenschaft hatten: seine Entdeckung von Verbind=ungen des Chlors mit Kohlenstoff (1821) für die Frage, ob der erstere Körper als ein unzerlegbarer anzuerkennen sei, und damit für die Lehre von der Zusammensetzung der Säuren und der Salze; seine Untersuchung über Kohlenwasserstoffe (1825), aus welcher hervorging, daß solche Verbindungen existiren, die bei gleicher procentischer Zusammensetzung verschiedene physikalische Eigen=schaften besitzen und ungleiches chemisches Verhalten zeigen, als ein Grundstein für die Lehre von der Isomerie und specieller von der Polymerie. Wie wichtig sind auch für die Chemie ein=zelne seiner schönen und zahlreichen physikalischen Arbeiten ge=worden: so die über die Verdichtung von Gasen, mit welchen er sich schon frühe (1823) beschäftigte und auf die er noch später (1844) zurückkam; und unter seinen berühmten Untersuchungen über die Electricität und den Magnetismus, über welche irgend vollständiger zu berichten hier nicht der Ort ist, namentlich die über die Zersetzung chemischer Verbindungen durch den electrischen Strom.

Aber auch von denjenigen Theilen der (1831 bis 1855 veröffentlichten) Experimentaluntersuchungen Faraday's über Electricität, in welchen seine Forschungen auf diese Zersetzung gerichtet waren, kann hier nur der etwas eingehender besprochen werden, welcher die durch dieselbe Quantität strömender Electricität ausgeschiedenen Mengen von Bestandtheilen chemischer Verbind=ungen zum Gegenstande hatte. In der siebenten Reihe jener Untersuchungen*) wies Faraday 1834 nach, daß die Menge

*) Der K. Gesellschaft zu London vorgelegt im Jannar 1834; Philosophical Transactions f. 1834, p. 77; auch Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, Bd. XXXIII, S. 301, 433 u. 481.

einer, der electrochemischen Zersetzung unterliegenden flüssigen Verbindung: des Wassers, lediglich abhängt von der Menge der circulirenden Electricität und nicht von solchen Umständen, wie die Intensität des electrischen Stromes, die Größe der Oberflächen, welche die Polenden der Flüssigkeit darbieten, oder, das (durch Zusatz von mehr oder weniger Säure oder anderer Körper verschieden zu machende) größere oder geringere Leitungsvermögen. Aber er zeigte da auch, daß ebenso für andere Verbindungen die electrochemische Zersetzung eine bestimmte ist für eine bestimmte Menge Electricität, und namentlich, daß aus verschiedenen, solcher Zersetzung fähigen Verbindungen: Wasser, gelösten Wasserstoffsäuren, geschmolzenen Metallchloriden z. B., durch die nämliche Menge Electricität von demselben Elemente gleiche Mengen ausgeschieden werden, von verschiedenen Elementen solche, von Faraday als electrochemische Aequivalente bezeichnete Mengen, welche mit den gewöhnlichen chemischen Aequivalenten zusammenfallen: also, um einige von Faraday selbst für die electrochemischen Aequivalente angegebene Zahlen hierher zu setzen, 1 Gewichtstheil Wasserstoff, 8 Gew.-Th. Sauerstoff, 36 Gew.-Th. Chlor, 125 Gew.-Th. Jod, 104 Gew.-Th. Blei, 58 Gew.-Th. Zinn. Die Zahlen, welche er als gewöhnliche chemische Aequivalente der Elemente aufführte, wurden von ihm als Verbindungsgewichte auch, an Davy's-Ausdrucksweise (vgl. S. 385) anknüpfend, Proportionale genannt, aber auch als die relativen Gewichte der Atome angebend betrachtet. Geradezu sprach es Faraday aus, daß die Ermittelung der electrochemischen Aequivalente von großem Nutzen dafür sein werde, in zweifelhaften Fällen entscheiden zu lassen, welche Zahl als das wahre chemische Aequivalent oder Proportional oder Atomgewicht ausdrückend einem Körper beizulegen sei; denn so stark sei seine Ueberzeugung, daß eine und dieselbe Kraft die electrochemische Zersetzung und die gewöhnlichen chemischen Verwandtschaftserscheinungen beherrsche, und so groß sein Vertrauen auf den überall sich geltend machenden Einfluß der Naturgesetze, welche die erstere eine bestimmte sein lassen, daß er nicht anstehe,

zu glauben, auch die letzteren müssen denselben unterworfen sein; und dann könne er auch nicht daran zweifeln, daß (bei Berichtigung der für die electrochemischen Aequivalente gefundenen Zahlen nach den genaueren Resultaten der gewöhnlichen Analyse, und mit Weglassung kleinerer Bruchziffern) für Wasserstoff = 1 die Aequivalentzahl oder das Atomgewicht für Sauerstoff = 8, für Chlor = 36, für Brom = 78,4, für Blei = 103,5, für Zinn = 59 u. s. w. zu setzen sei, obgleich eine sehr hoch stehende Autorität für mehrere dieser Elemente die Atomgewichte doppelt so groß annehme.

Ein neuer Anhaltspunkt, auf die relative Größe der Aequivalent-, Proportional- oder Atomgewichte der Elemente zu schließen, war also jetzt gegeben; ein Anhaltspunkt zur Beurtheilung des Zahlenverhältnisses, nach welchem diese Gewichte verschiedener Elemente zu einer Verbindung vereinigt seien, auch durch die von Faraday auf Grund seiner umfassenden Untersuchungen ausgesprochene Schlußfolgerung, daß die Fähigkeit einer binären Verbindung, im flüssigen Zustande directer oder primärer electrolytischer Spaltung in die zusammensetzenden Elemente zu unterliegen, im Allgemeinen an das Zusammengesetztsein nach einem bestimmten Zahlenverhältniß: 1 Aeq.-Gew. des einen Elementes auf 1 des anderen, geknüpft sei. Die als electrochemische Aequivalente abgeleiteten und für die der directen Electrolyse fähigen Verbindungen diesem Zahlenverhältniß entsprechenden Gewichte für verschiedene Elemente stimmten zwar, wie Dies Faraday sofort hervorgehoben hatte, mit den gewöhnlichen chemischen Aequivalenten, welche ja auch viele Chemiker als die relativen Atomgewichte ausdrückend betrachteten, aber nicht mit Berzelius' Annahmen für die Atomgewichte und auch nicht mit den Zahlen, welche sich bei Anwendung mehrerer unter den früher versuchten und S. 432 noch einmal in Erinnerung gebrachten Anhaltspunkten ergaben: die electrochemischen Aequivalente von Sauerstoff und Chlor standen z. B.

nicht in dem Verhältnisse der Gewichte gleicher Volume dieser beiden Elemente für den gasförmigen Zustand derselben; das Verhältniß der electrochemischen Aequivalente für Blei und Silber war ein anderes, als das der Gewichtsmengen beider Metalle, für welche als Atomgewichte derselben das Dulong-Petit'sche Gesetz sich als zutreffend erwiese. Darüber, welche Atomgewichte eigentlich den Elementen beizulegen seien, herrschte, bei der Vervielfachung der Anhaltspunkte für die Ableitung derselben, Unsicherheit und Uneinigkeit wie je.

Um die widersprechenden Ergebnisse der verschiedenen Ableitungsweisen in Etwas auszugleichen, versuchte ein ausgezeichneter Forscher gegen 1840 hin, von dem Mittel eine ausgedehntere Anwendung zu machen, welches sich als ein geeignetes dafür erwiesen hatte, die bezüglich der Volumverhältnisse einfacher und zusammengesetzter Gase erlangten Resultate mit der atomistischen Theorie in Einklang zu bringen. Dumas, welcher schon früher (vgl. S. 424 f.) der Unterscheidung physikalischer und kleinerer chemischer Atome zugetreten war, hob in seinen (1837 veröffentlichten) Vorlesungen über die Philosophie der Chemie diese Unterscheidung noch einmal hervor: daß nach dem gleichen physikalischen Verhalten der verschiedenen Gase bei Temperatur- und Druckänderung man für dieselben Umstände die Atome als in ihnen gleich weit unter einander abstehend und in gleichen Volumen verschiedener Gase dieselbe Anzahl physikalischer Atome anzunehmen habe, und daß diese wiederum, auch wenn es sich um unzerlegbare Körper handele, als aus chemischen Atomen zusammengesetzt anzusehen seien: so zwar, daß die Anzahlen der in je 1 physikalischem Atom verschiedener Elemente enthaltenen chemischen Atome nicht immer gleich groß sein müssen, wenn sie auch stets in einfachen Verhältnissen zu einander stehen; und er fügte jetzt noch hinzu, daß auch die Vermuthung zulässig und selbst wahrscheinlich sei, die chemischen Atome seien abermals aus gleichen oder aus unter sich in einfachen Verhältnissen stehenden Anzahlen noch kleinerer Theilchen: wahrer Atome oder Atome letzter Ordnung, zusammengesetzt, und daß die

letzteren es seien, für deren Gewichte die Beziehungen zu der specifischen Wärme gelten. Die Gewichte der chemischen Atome seien es, auf welchen die Vereinigungen der Körper unter Einhaltung des Gesetzes der multiplen Proportionen und auf welchen die Aequivalenzverhältnisse beruhen; die Ermittelung dieser Gewichte für die verschiedenen Körper finde einen wichtigen Anhaltspunkt in der Beachtung des Isomorphismus, sofern die isomorph sich vertretenden Mengen verschiedener Elemente im Verhältnisse der Gewichte der chemischen Atome derselben stehen. Aber schließlich seien auch isomorphe Mengen verschiedener Körper zunächst äquivalente Mengen derselben; Aequivalentgewichte der Körper könne man wirklich erforschen, aber der Begriff der Atomgewichte sei ein unbestimmterer und verdiene nicht das Vertrauen, welches ihm von den Chemikern geschenkt werde; und wenn er, Dumas, es vermöge, so würde er das Wort Atom aus der Chemie verbannen, überzeugt wie er sei, daß es über das erfahrungsgemäß Festzustellende hinausgehe und daß die Chemie nie hierüber hinausgehen solle. — Auch Liebig sprach sich zu jener Zeit in gleichem Sinne bezüglich der Unsicherheit aus, welche Gewichte den Elementen als Atomgewichte beizulegen seien. Die Aequivalente, sagte er in einer 1839 veröffentlichten Abhandlung*), werden sich nie ändern, aber er zweifle sehr, ob man jemals darüber einig werde, durch welche Gewichtsverhältnisse die relativen Atomgewichte auszudrücken seien; das Studium der Chemie werde unendlich erleichtert werden, wenn sich alle Chemiker entschlössen, zu den Aequivalenten zurückzukehren, und man müsse hoffen, daß die Zeit nicht mehr entfernt sei, wo Dies von Allen geschehe.

So weit war man in der Ermittelung der Atomgewichte der Elemente gegen 1840 gekommen.

---

*) Annalen der Pharmacie, Bd. XXXI, S. 36.

Erweiterung der unorganischen Chemie und Umgestaltung des chemischen Systemes in der Zeit von 1810 bis 1840.

Wir haben in dem vorhergehenden Abschnitte die Ausbildung der atomistischen Theorie bis gegen 1840 verfolgt und die ungleichen und wechselnden Ansichten betrachtet, die für die Bestimmung der Atom- oder Verbindungsgewichte der Elemente in Anwendung gebracht wurden. Welche Gewichte aber auch, und unter welcher Auffassung und Benennung derselben, man den Elementen für die Angabe der Verhältnisse beilegte, nach denen sie zu gewissen Verbindungen zusammentreten: man konnte seit der Erkenntniß von Gesetzmäßigkeiten, die in der Aufstellung der atomistischen Theorie ihren Ausdruck fand, präciser als vorher die Zusammensetzung und die gegenseitigen Beziehungen der Verbindungen angeben, mit welchen man schon länger bekannt war oder die erst nachher entdeckt wurden, und klarer ersehen lassen, was bezüglich der Constitution einfacherer und complicirterer Verbindungen man schon früher für wahr gehalten hatte und was die bei späterer Beschäftigung mit ihnen erlangten Resultate schließen ließen. Ich sollte hier eine Vorstellung darüber zu geben versuchen, für wie viele Körper sich jene Ausdrucksweise als anwendbar und nützlich erwies, einen Ueberblick mindestens über die Vermehrung des Materiales, welche bis gegen 1840 für die Chemie durch experimentale Arbeiten erlangt wurde, und über die Schlußfolgerungen, zu welchen einzelne dieser Arbeiten veranlaßten. Dafür wäre ziemlich weit zurückzugreifen, da — abgesehen von den ausführlicheren Be-

richterstattungen über einzelne umfassendere Untersuchungen und den da auch bezüglich einschlägiger anderer Forschungen gemachten Mittheilungen — die S. 301 ff. gegebene gedrängte Uebersicht über die Ausdehnung des Gebietes der Chemie und die Erwerbung besserer Bekanntschaft mit schon länger betretenen Theilen desselben seit der Geltendmachung des Lavoisier'schen Systemes uns doch nur bis gegen das Ende des ersten Decenniums unseres Jahrhunderts geführt hat. Aber dem Versuche, eine ähnliche Uebersicht über die spätere Erweiterung des chemischen Wissens durch einzelne bedeutendere Leistungen bis gegen 1840 zu geben und so die eingehendere Besprechung gewisser allgemeinerer und vorzugsweise wichtiger Lehren einigermaßen zu ergänzen, treten die früher bereits hervorgehobenen Schwierigkeiten noch stärker und störender entgegen. Die Zahl Derer, die an der Förderung der Chemie thätigen Antheil nehmen, nimmt in der Zeit, welche wir da zu betrachten haben, rasch zu, und mit jedem Jahre wächst der Zugang von Untersuchungen, durch welche länger bereits Vorliegendes besser und Neues erforscht wird; sprach doch L. Gmelin schon 1827 geradezu aus, so beträchtlich sei die Masse der unablässig auf dem Felde der Chemie geernteten Früchte, daß Der, welcher sie zu sammeln, zu sichten und zu ordnen sich zur Pflicht gemacht habe, den Arbeitern zurufen möchte: Haltet ein, sonst werde ich nicht fertig; und wie übertraf auch in der folgenden Zeit fast in jedem Jahre die Fülle neuer Ergebnisse die des vorhergehenden. Einen sehr zweifelhaften Nutzen, jedenfalls aber wenig Ueberblick würde es gewähren, wollte ich eine irgend vollständigere Aufzählung der chemischen Arbeiten geben, welche in dem zweiten bis vierten Decenium unseres Jahrhunderts veröffentlicht wurden, und wenn ich mich auf eine Hervorhebung der wichtigeren Leistungen und Entdeckungen beschränken will: wie unsicher ist es auch jetzt wieder, die Grenze zu finden für die dann zu nennenden Arbeiten; wie mißlich die Beurtheilung, welchen Entdeckungen eine vorzugsweise Bedeutung, welchen Untersuchungen ein größerer Einfluß auf die Ausbildung der Chemie zukam;

wie unmöglich auch für verdienstvolle Forschungen die Angabe Dessen, was sie brachten wenn diese nur unter Anführung von mehr Einzelnheiten verständlich wäre, als hier zulässig ist. Es gilt das Letztere namentlich für viele Arbeiten, welchen man weitergehende und berichtigte Erkenntniß von Solchem verdankt, das früher schon entdeckt war, und für die Auffindung genauerer analytischer Methoden. Ich muß auch davon abstehen, hier darüber berichten zu wollen, welche Fortschritte für andere Wissenschaften und für die Technik durch die der Chemie in jener Zeit vermittelt wurden; und da sich in späteren Abschnitten bessere Gelegenheit bieten wird, die Leistungen zu besprechen, die für die Ausbildung der Ansichten über die organischen Verbindungen von eingreifenderer Wichtigkeit waren, und für das Bekanntwerden mit der Hervorbringung solcher Verbindungen und mit wichtigeren Classen derselben eine Uebersicht zu geben, so mag hier nur die folgende Erinnerung an eine kleine Zahl von Entdeckungen und Arbeiten aus dem Bereiche der unorganischen Chemie eine Stelle finden, welche zu der Zeit ihrer Veröffentlichung ein besonderes Interesse beanspruchen konnten und bis gegen 1840 für die Bereicherung des letztgenannten Theiles des chemischen Wissens an sich oder danach, wie sie Ausgangspunkte für weitere Untersuchungen boten, von erheblicherem Einflusse gewesen waren.

Zu besserer Kenntniß des Verbrennungsprocesses und namentlich der Natur der Flamme hatten hauptsächlich H. Davy's 1817 veröffentlichte Forschungen über die letztere beigetragen. — Daß die Verbrennung des Wasserstoffs zu Wasser durch fein zertheiltes Platin eingeleitet werden kann, hatte Döbereiner 1823 gefunden, und noch in demselben Jahre waren von Dulong und Thénard die Umstände genauer untersucht worden, unter denen das Platin diese Wirksamkeit zeigt, und auch, welchen anderen Substanzen eine ähnliche zukommt; eine zweite Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff, das Wasserstoff-

hyperoxyd, hatte Thénard 1818 entdeckt. — Das Bor und Verbindungen desselben hatten 1808 die Untersuchungen von Gay-Lussac und Thénard und von H. Davy, 1824 die von Berzelius zuerst oder besser als vorher kennen gelehrt, und die bis dahin sehr unsichere Zusammensetzung der Borsäure war durch den Letzteren genauer bestimmt worden. — Die Kenntniß der verschiedenen Säuren des Phosphors war berichtigt und erweitert; H. Davy hatte 1812 die phosphorige Säure reiner, als sie früher erhalten worden war, darzustellen gelehrt, Dulong 1816 die unterphosphorige Säure entdeckt; das Verhältniß der Sauerstoffgehalte der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure, die Zusammensetzung von Salzen dieser beiden Säuren war seit 1816 durch Berzelius' und durch Dulong's Untersuchungen richtiger bekannt. Den ersten, von Berzelius und Engelhart 1826 gemachten Wahrnehmungen bezüglich ungleichen chemischen Verhaltens, welches die Phosphorsäure zeigen kann, folgten 1828 weiter gehende Beobachtungen von Clark, welcher die Pyrophosphorsäure von der gewöhnlichen Phosphorsäure unterschied, und nach den sich anschließenden 1829 von Gay-Lussac und 1830 von Stromeyer veröffentlichten Arbeiten führten Graham's Untersuchungen 1833 zu der genaueren Unterscheidung der gewöhnlichen, der Pyro- und der Metaphosphorsäure. Das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas war nach H. Davy's Darstellung desselben 1812 besser bekannt; von den zahlreichen über den Phosphorwasserstoff ausgeführten Untersuchungen erwähne ich nur der von 1826 an durch H. Rose veröffentlichten, welcher die Analogie der Verbindungen dieses Körpers mit denen des Ammoniaks erkannte. — Zu den schon früher bekannten Säuren des Schwefels: der schwefligen Säure und der Schwefelsäure waren die unterschweflige Säure durch Gay-Lussac's Untersuchung 1813, die Unterschwefelsäure durch Welter's und Gay-Lussac's Untersuchung 1819 gekommen; die bisher verkannte Existenz der wasserfreien Schwefelsäure wurde 1812 durch F. C. Vogel's Versuche wahrscheinlich gemacht, 1815 durch Döbereiner nach-

gewiesen. Die Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs war 1811 durch Vauquelin's, 1812 durch Berzelius und Marcet's Versuche festgestellt worden, und Zeise hatte 1822 seine Untersuchungen der durch die Einwirkung von Alkalien und Alkohol auf Schwefelkohlenstoff entstehenden Derivate des letzteren begonnen. Auf die Existenz von Körpern, welche aus der Vereinigung einfacherer Schwefelverbindungen hervorgehen, machte Berzelius 1821 aufmerksam, und eine große Anzahl solcher s. g. Schwefelsalze lehrte er 1825 und 1826 kennen; Arfvedson erweiterte 1822 die Bekanntschaft mit Körpern, die als aus einer Schwefel- und einer Sauerstoffverbindung des nämlichen Metalles bestehend angesehen werden können, und unterschied dieselben als Oxysulfurete. — Der 1817 gemachten Entdeckung des Selens fügte Berzelius auch sofort die Untersuchung der meisten Verbindungen dieses Elementes hinzu; die Analogie des letzteren mit dem Schwefel vervollständigte die 1827 durch Mitscherlich erkannte Existenz der Selensäure.

Darüber, wie die aus Lavoisier's Zeit beibehaltene Vorstellung über die Natur der Salzsäure und der von der letzteren sich ableitenden Körper (vgl. S. 306) von 1810 an bekämpft und von 1821 an fast allgemein aufgegeben war, habe ich nachher noch ausführlicher zu berichten. Den verschiedenen Ansichten über den noch als oxydirte Salzsäure oder schon als Chlor bezeichneten Körper entsprachen die verschiedenen Auffassungen, welche man bezüglich der Constitution der vielfachen Verbindungen desselben hatte, die bereits früher dargestellt waren oder erst in späterer Zeit endeckt wurden: der bereits in großer und stets noch zunehmender Anzahl bekannten Verbindungen des Chlors mit Metallen, über deren chemische Verhältnisse in dem Anfange des hier zu betrachtenden Zeitraumes vorzugsweise die Untersuchungen von Gay-Lussac und Thénard, dann die 1812 von J. Davy veröffentlichten und die von Berzelius bei seinen Arbeiten über die bestimmten Proportionen ausgeführten Neues lehrten; des Phosphorchlorürs, mit welchem Gay-Lussac und Thénard 1808, des Phosphorchlorids, mit

welchem H. Davy 1810, die Chlorverbindungen des Schwefels, mit welchen H. Davy und Bucholz 1810, des Chlorkohlenoxyds, mit welchem J. Davy 1811, des Chlorstickstoffs, mit welchem Dulong 1812 die Chemiker bekannt machte; der verschiedenen Oxydationsstufen des Chlors, welche zu der bereits früher untersuchten und von Gay-Lussac 1814 isolirten Chlorsäure 1815 durch H. Davy's und durch Stadion's Entdeckung der Unterchlorsäure und durch des Letzteren Entdeckung der Ueberchlorsäure kamen. Aber der letzte erhebliche Widerspruch dagegen, daß das Chlor den unzerlegbaren Körpern zuzuzählen sei, wurde zu der Zeit, 1821, aufgegeben, als Faraday's Entdeckung verschiedener Verbindungen des Chlors mit Kohlenstoff bekannt wurde; und die entgegengesetzte ältere Lehre kam nicht mehr in Betracht, als Balard 1834 die unterchlorige Säure kennen lehrte. Nachdem die chemische Einfachheit des Chlors anerkannt war, wurde bei zunehmender Bekanntschaft mit solchen Verbindungen, welche sich aus zwei Chlormetallen zusammensetzen, und analogen (an der Stelle des Chlors ein anderes s. g. salzbildendes Element enthaltenden) salzartigen Substanzen 1827 von Bonsdorff und von Boullay d. J. (von dem Ersteren, welchem namentlich man die Kenntniß einer größeren Anzahl von Gliedern dieser Classe von Körpern verdankt, auch noch in den folgenden Jahren) die Ansicht ausgesprochen und vertreten, daß diese Verbindungen als den aus zwei sauerstoffhaltigen oder aus zwei schwefelhaltigen Bestandtheilen zusammengefügten entsprechende: als einfache Salze zu betrachten seien. — In ähnlicher Weise, wie bezüglich der Constitution des Chlors und seiner Verbindungen, waren auch bezüglich des Fluors und seiner Verbindungen die Vorstellungen von 1810 an (vgl. S. 211) sich gegenüberstehend, und länger als für die Salzsäure erhielt sich sogar die Ansicht, daß die Flußsäure eine Sauerstoffsäure sei: noch in der Darlegung der von Berzelius 1823 und 1824 ausgeführten wichtigen Untersuchungen über die Verbindungen dieser Säure. Den Chlorverbindungen entsprechend wurden die Verbindungen des Jods

aufgefaßt, welche nach der Auffindung des letzteren Körpers durch Courtois 1811 zunächst H. Davy's und namentlich Gay-Lussac's 1813 und 1814 veröffentlichte Forschungen bekannt werden ließen (wie die Kenntniß der einzelnen Jodverbindungen vorschritt, kann ich hier nicht verfolgen; nur der Entdeckung der Ueberjodsäure durch Magnus und Ammermüller 1833 sei besonders erwähnt); und die Kenntniß einer neuen Reihe analoger Verbindungen eröffnete Balard's Entdeckung des Broms 1826, dessen chemische Verhältnisse dann namentlich Löwig 1829 untersuchte.

Ich müßte mehr in Einzelnheiten eingehen, als dem Zwecke dieser Uebersicht entspräche, wollte ich darüber berichten, wie die Kenntniß der verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffs, und namentlich der zwischen dem Stickoxyd und der Salpetersäure stehenden, sich in dieser Zeit berichtigte und befestigte, oder wann und durch wen in der jetzt zu betrachtenden Zeit andere Verbindungen dieses Elementes entdeckt wurden, welche früher bereits bekannten analog waren oder vereinzelter dastanden, theilweise bis in die neuere Zeit der Gegenstand von Untersuchungen über die wahre Zusammensetzung derselben blieben. Auf die Ansichten, welche sich damals bezüglich der Constitution der Ammoniumverbindungen geltend machten, komme ich bald zurück, und die Besprechung von solchen Verbindungen des Stickstoffs, wie die Cyanverbindungen und Derivate der letzteren, welche damals gewöhnlich noch der unorganischen Chemie zugerechnet wurden, verschiebe ich besser bis zu der Berichterstattung über die Entwickelung der organischen Chemie.

Auch was metallische Substanzen und Verbindungen der letzteren betrifft, vermag ich eine vollständigere Aufzählung der zwischen 1810 und 1840 etwa gemachten einschlägigen Entdeckungen hier nicht zu geben. Der Forschungen, durch welche die fixen Alkalien und die Erden als Oxyde eigenthümlicher Metalle nachgewiesen worden sind, wurde bereits S. 211 f. und 301 gedacht, und ich habe darauf nachher noch etwas näher einzu-

gehen. Aber daran mag hier erinnert werden, wie mit jenen Forschungen auch die Entdeckung der Hyperoxyde der Alkalimetalle durch Gay-Lussac und Thénard 1810 verknüpft war, welcher die des Baryumhyperoxydes durch dieselben Chemiker sofort folgte, und wie jene neue Erkenntniß zur Grundlage besserer Einsicht bezüglich der Zusammensetzung solcher Verbindungen wurde, welche man bisher als aus Alkali und einem unzerlegbaren Körper bestehend betrachtet hatte: so zunächst der Schwefellebern, deren Zusammensetzung nach den 1817 vorausgegangenen Arbeiten Vauquelin's und Gay-Lussac's 1821 durch Berzelius richtiger bestimmt wurde; so auch der bei der Einwirkung von Chlor auf Alkalien sich bildenden bleichenden Substanzen, in welchen Berzelius bereits 1817 einen Gehalt an Salzen einer aus Chlor und weniger Sauerstoff, als zur Bildung von Chlorsäure nöthig ist, sich zusammensetzenden Säure wahrscheinlich gemacht hatte und für die er nach der Anerkennung des Chlors als eines unzerlegbaren Körpers noch 1828 seine (bezüglich der darin enthaltenen Oxydationsstufe des Chlors später berichtigte) Auffassung gegen die ältere zu vertheidigen hatte. Der Vermehrung der Zahl der Alkalien durch die Entdeckung des Lithions 1817 durch Arfvedson, des Nachweises der Thorerde als einer eigenthümlichen Erde durch Berzelius 1828 und der Unterscheidung der die Cererde begleitenden Erden durch Mosander von 1839 an geschah bereits S. 212 f. Erwähnung. Auf sehr wenige Untersuchungen, welche den Erden zugerechnete Oxyde bez.-w. die in denselben enthaltenen Metalle und ihre Verbindungen zum Gegenstande hatten, kann hier hingewiesen werden: auf sehr wenige nur unter den zunächst der reinen Chemie angehörigen, und weniger noch auf solche, deren Resultate um ihrer praktischen Bedeutung willen vorzugsweises Interesse boten (wie z. B. die die künstliche Darstellung des Ultramarins betreffenden, welche von C. G. Gmelin vor 1828 entdeckt in diesem Jahre bekannt gemacht, und damals auch von Guimet gefunden wurde). Was Arbeiten angeht, welche sich auf die später in so großem Maßstab be-

werkstelligte Isolirung der Metalle aus Erden beziehen, wäre den schon S. 212 gemachten Angaben zuzufügen, daß die Reduction des Magnesiums (aus der Chlorverbindung durch Kalium) durch Bussy 1829 erfolgreicher ausgeführt wurde als früher; und was wichtige Erweiterungen der Kenntniß, Verbindungen der Erdmetalle zu erhalten, betrifft, mag hier daran erinnert werden, daß Oerstedt die Darstellung des Chloraluminiums aus der Thonerde durch Glühen derselben mit Kohle in Chlorgas 1825 gelang. In entsprechender Weise stellte derselbe Forscher 1825 das Chlorsilicium dar, welches 1823 zuerst von Berzelius durch Erhitzen von Silicium in Chlorgas erhalten worden war; der Letztere untersuchte damals auch das Fluorsilicium, welches J. Davy 1812 besser kennen gelehrt hatte, und die aus der Vereinigung desselben mit anderen Fluorverbindungen hervorgehenden Körper genauer, und er führte, gleichfalls 1823, die Methode des Aufschließens der Silicate mittelst Flußsäure in die analytische Chemie ein. Der Betrachtung der Kieselerde als einer Säure und der Verbindungen derselben mit basischen Substanzen als wahrer Salze von 1811 an wurde schon S. 330 gedacht, und der Stütze, welche dadurch und durch die Anwendung der bezüglich der Zusammensetzung der Salze nachgewiesenen stöchiometrischen Regelmäßigkeiten die Chemie für die Erkenntniß der Mischung einer großen Zahl von Mineralien gewann. Specieller darf ich hier darauf, wie die Kenntniß der Zusammensetzung natürlich vorkommender Silicate jetzt berichtigt und rasch erweitert wurde, nicht eingehen, und auch darauf nicht, wie gleich nach der Entdeckung des Isomorphismus 1819 gerade für solche Silicate die von dem Entdecker ausgesprochene Voraussicht (vgl. S. 413 f.) sich bestätigte, daß für Mineralien, deren Zusammensetzung wechselnd gefunden worden war, doch ein bestimmtes Zusammensetzungsverhältniß sich werde nachweisen lassen.

Die Kenntniß der Titanverbindungen erweiterte von 1821 an vorzugsweise H. Rose, die des Tantals und seiner Verbindungen Berzelius 1824; die der Wolframverbindungen

vor Allen Berzelius von 1814 an und Wöhler 1824. Zu besserer Bekanntschaft mit den chemischen Verhältnissen des Molybdäns trug gleichfalls besonders Berzelius von 1814 an und namentlich durch seine 1825 veröffentlichten Untersuchungen bei, und auch von 1814 an zu der mit den Verbindungen des Chroms; die flüssige Verbindung des letzteren Metalles, mit welcher Berzelius und Dumas 1826 bekannt werden ließen, wurde als Chromsuperchlorid betrachtet, obschon Thomson bereits 1827 einen Gehalt an Sauerstoff in ihr behauptete, bis H. Rose 1833 die richtige Zusammensetzung derselben nachwies. Nach der Entdeckung des Vanadiums durch Sefström 1830 war es wiederum Berzelius, welchem die Chemie umfassendere Erforschung des neuen Körpers und der Verbindungen desselben sofort zu verdanken hatte. Für die Verbindungen des Mangans wurde namentlich der Nachweis der Existenz von Säuren desselben von Wichtigkeit; nachdem Chevillot und Edwards 1817 die Existenz einer eigenthümlichen Säure des Mangans in dem schon länger bekannten s. g. mineralischen Chamäleon wahrscheinlich gemacht hatten, unterschied Forchhammer 1820 zwei Säuren dieses Metalles, und durch Mitscherlich wurde 1830 die Zusammensetzung derselben ermittelt. An der Untersuchung von Arsenverbindungen betheiligte sich wiederum in vorragender Weise Berzelius, welcher u. a. die Zusammensetzung der Arsensäure und die Beziehung derselben zu der der arsenigen Säure 1817 feststellte (für das bereits von Scheele entdeckte Arsenwasserstoffgas, welches 1815 Gehlen bei Versuchen über dasselbe den Tod brachte, war, wie hier noch erwähnt werden mag, bereits 1805 durch Stromeyer angegeben, daß es durch sehr starke Erkaltung tropfbar flüssig gemacht werden könne). Berzelius' ist auch vorzugsweise zu gedenken, blicken wir auf die bessere Erforschung der Antimonverbindungen in jener Zeit und namentlich auf die Unterscheidung der Oxyde des Antimons, wie er sie 1812 machte; von späteren, Verbindungen des Antimons betreffenden Entdeckungen mag hier nur an die des Superchlorids durch H. Rose

1825 erinnert werden, und an die des Antimonwasserstoffgases durch L. Thompson 1837. Berzelius verdanken wir ferner genauere Kenntniß des Tellurs und der Verbindungen desselben, hauptsächlich durch die 1831 bis 1833 ausgeführten Untersuchungen, welche auch die Tellursäure kennen lehrten.

Von Untersuchungen über die Verbindungen anderer Metalle, als der schon genannten, können hier nur wenige hervorgehoben werden. Die Verbindungen des Cadmiums, an dessen Entdeckung S. 213 erinnert worden ist, wurden vorzugsweise durch Stromeyer 1818 bekannt. J. Davy, welcher die Zusammensetzung der Chlorverbindungen des Zinns 1812 bestimmte, fand das Chlorür und das Chlorid dem Oxydul und dem mittelst Salpetersäure bereiteten Oxyd entsprechend; daß in dem letzteren und in dem aus dem wässerigen Chlorid mittelst Alkali auszufällenden Niederschlage das Metall mit Sauerstoff wirklich nach demselben Verhältnisse vereinigt ist, wurde dann 1816 durch Gay-Lussac wahrscheinlich gemacht und 1817 durch Berzelius festgestellt, welcher früher das in diesem Niederschlage neben Wasser Enthaltene als eine zwischen dem Oxydul und dem Oxyd stehende besondere Oxydationsstufe des Zinns betrachtet hatte; das wahre Zinnsesquioxyd entdeckte Fuchs 1832. Theoretische Vorstellungen von beträchtlicher Tragweite bereitete es vor, daß für den aus Quecksilberchloridlösung durch Aetzammoniak gefällten weißen Präcipitat (als nicht schmelzbares Präparat wurde dieser 1838 durch Wöhler von dem seitdem so genannten schmelzbaren weißen Präcipitat unterschieden, und die Verschiedenheit der Zusammensetzung durch Kane nachgewiesen) Kane 1836 zeigte (was Ullgren bestätigte), die Zusammensetzung desselben sei nicht die vorher angenommene, einer Verbindung von 2 At. Quecksilberoxyd mit 1 At. Chlorammonium zukommende, sondern entspreche einer Vereinigung von 1 At. Quecksilberchlorid mit 1 At. Amidquecksilber. Als eine dritte Oxydationsstufe des Silbers wies Wöhler 1839 zu dem länger bekannten Silberoxyd und dem Silberhyperoxyd, dessen Existenz 1804 durch Ritter bemerkt worden war, das Silberoxydul nach;

zu den einfacheren Verbindungen des Goldes fügte Berzelius 1811 das Goldoxydul und das Goldchlorür hinzu. Für das Platin wurde die Eigenschaft, unterhalb der Glühhitze Verbrennungen von Gasen und Dämpfen einzuleiten, 1817 durch H. Davy wahrgenommen; es folgten 1820 die Beobachtungen E. Davy's über die stärkeren Wirkungen des s. g. Platinmohrs, 1822 und 1823 (vgl. S. 441) die Beobachtungen Döbereiner's über die Wirkungen des Platinschwamms. Mit der genaueren Erforschung der Verbindungen des Platins und der es begleitenden Metalle hatte sich Berzelius schon 1814 beschäftigt; für die Scheidung und für die bessere Kenntniß der chemischen Verhältnisse aller dieser Metalle leisteten dann vorzugsweise Vieles die von ihm 1828 veröffentlichten Untersuchungen.

Einer so unvollständigen und ungleichmäßigen Erinnerung an denkwürdige Entdeckungen und Untersuchungen, welche in der Zeit zwischen 1810 und 1840 zu der Ausbildung des Wissens über Substanzen beitrugen, die der unorganischen Chemie angehören oder zugetheilt wurden, will ich eine etwas eingehendere Besprechung der Forschungen und Ansichten folgen lassen, welche sich auf einige besonders wichtige Gegenstände bezogen und Fragen aufwerfen ließen, in deren ungleicher Beantwortung das chemische System eine Umgestaltung erfuhr und theilweise später noch die Fortschritte der Wissenschaft sich geltend zu machen versucht haben. Zunächst will ich etwas ausführlicher, wenn auch nicht auf alle Einzelnheiten eingehend und in Literaturangaben mich auf das Wichtigste beschränkend, über Arbeiten und Meinungsverschiedenheiten berichten, auf welche schon in den vorhergehenden Abschnitten wiederholt Bezug zu nehmen war: über diejenigen, welche die Erkenntniß betreffen, daß die fixen Alkalien und die Erden Oxyde eigenthümlicher Metalle sind, und welche auch dafür, wie das Ammoniak und die Verbindungen desselben zu betrachten seien, von Bedeutung gewesen sind; und namentlich über diejenigen, aus welchen schließlich die allgemeine

Anerkennung des Chlors als eines unzerlegbaren Körpers und eine Abänderung der von Lavoisier aufgestellten Lehren über die Zusammensetzung der Säuren und der Salze hervorging.

Die Untersuchungen, welche nach der einen und der anderen dieser beiden Richtungen wichtiges Neues ergaben, begannen schon vor der Zeit, deren Betrachtung uns zuletzt beschäftigte; aber in diese Zeit hinein erstreckte sich ihre Fortsetzung und fiel die Entscheidung zwischen den entgegenstehenden Ansichten Derer, welche ältere Vorstellungen festzuhalten suchten, und Derer, welche davon abweichende Auffassungen für besser begründete hielten. Unter den Namen der Chemiker, die an diesen Untersuchungen sich in hervorragender Weise betheiligten, glänzt vorzugsweise hell der H. Davy's als des Forschers, welcher mit der Auffindung neuer Thatsachen die Deutung derselben zu vereinigen wußte, welche, wenn auch zuerst bestritten, doch zuletzt allgemeinere Zustimmung erhielt. H. Davy (1778—1829) hat zuerst für das System der Chemie, welches Lavoisier aufgestellt hatte und in dessen Ausbau und Vervollständigung die Anhänger und Nachfolger Lavoisier's ihre Aufgabe fanden, eine wesentliche Abänderung zur Geltung gebracht. Durch eine Reihe wichtigster Leistungen erhob er sich bald nach seiner ersten selbstständigen Beschäftigung mit der Chemie (1799) zu solcher Höhe, daß er an dem Ende des ersten Decenniums unseres Jahrhunderts als der eminenteste Forscher auf dem Gebiete dieser Wissenschaft dastand. Mit vorzüglicher Begabung dafür, neue Hülfsmittel für die experimentale Ermittelung der Zusammensetzung der Körper in Anwendung zu bringen, vereinigte er eine damals seltene Unabhängigkeit von den bisher anerkannten theoretischen Lehren. Selbst zu scharfsinnigen und sogar gewagten Vermuthungen geneigt und ihnen nachgehend ließ er sich doch nie durch dieselben so beherrschen, daß er nicht auch die ruhigste und nüchternste Prüfung derselben für nothwendig gehalten und selbst vorgenommen hätte; und wie auch sein weitblickender und ideenreicher Geist ihn zu allgemeineren Betrachtungen und zu Speculationen in mannigfachesten Richtungen hin-

drängte: in der Chemie setzte er das Zeugniß der Thatsachen über jede theoretische Folgerung, und für die Erkenntniß der Zusammengesetztheit der Körper ließ er nur Das als maßgebend gelten, was durch Versuche nachweisbar ist. Wie nur Wenigen es gegeben ist, wußte er von seiner Bekanntschaft mit dem Verhalten der Körper Nutzen zu ziehen für die Beantwortung von Fragen, welche auf anderen Gebieten des wissenschaftlichen Arbeitens gestellt waren, und für praktische Anwendungen; nur seiner Erfindung der Sicherheitslampe für Bergleute (1815) sei hier erwähnt. Vielfach ist bereits in dem Vorhergehenden namentlich S. 211 f. und S. 442 ff. einzelner Entdeckungen und Bereicherungen des chemischen Wissens gedacht, welche wir ihm verdanken, und seine Auffassung der chemischen Proportionen wurde S. 385 ff. besprochen. Hier will ich über einige Untersuchungen Davy's berichten, welche ihren Ausgangspunkt in der Anwendung der Electricität als eines Mittels zur Zerlegung zusammengesetzter Körper haben; bis zu der späteren Betrachtung der electrochemischen Theorie verschiebe ich indessen die Angaben darüber, welche theoretische Vorstellungen über die Beziehungen der chemischen Verwandtschaft zu der Electricität Davy auf das von ihm experimental Gefundene gründete.

Ich habe S. 432 f. an die ersten Wahrnehmungen darüber erinnert, daß die Electricität zusammengesetzte Substanzen in ihre Bestandtheile zu zerlegen vermag. Aber wunderbarere Wirkungen, als nur die Ausscheidung der Bestandtheile des Wassers, schien der galvanische Strom bei seiner Einwirkung auf diese Flüssigkeit hervorbringen zu können: das Auftreten von Säure und von Alkali wurde von 1800 an beobachtet, die zum Vorschein kommende Säure bald als Salpetersäure, bald als Salzsäure, das Alkali bald als flüchtiges, bald als fixes (Natron) bestimmt, und fast schien es, als ob unter dem Einflusse der Electricität aus reinem Wasser oder den Bestandtheilen desselben diese verschiedenartigsten Körper entstehen könnten. Es war H. Davy,

welcher 1806*) zeigte, daß diese Körper nicht von dem Wasser, sondern von dem Gehalte desselben an dem Stickstoff der absorbirten Luft oder von Bestandtheilen der Gefäße herstammen, wenn diese etwas an Wasser Abzugebendes enthalten. Aber seine Versuche ließen auch noch auffallender, als früher bekannt geworden, ersehen, mit welcher Kraft der galvanische Strom selbst auf schwer zerlegbare Substanzen zerlegend einwirkt und die durch ihn aus Verbindungen ausgeschiedenen Bestandtheile gesondert auftreten läßt. Bereits gegen das Ende des Jahres 1806 sprach Davy die Erwartung aus, daß die Benutzung des von ihm untersuchten Zersetzungsmittels wohl zu der Entdeckung der wahren Elemente der Körper führen möge, wenn man die letzteren in angemessenem Zustande (hinreichend concentrirter Lösung, meinte er namentlich) anwende und die Intensität der Electricität genügend steigere. Und dieser Voraussicht entsprachen die Resultate der Arbeiten, welche er nun sofort 1807 über die Zersetzung der fixen Alkalien unternahm und 1808 über die der Erden ausdehnte.

Für die Erden läßt sich bis in die Zeit der letzten Anhänger der Phlogistontheorie die Vermuthung zurückverfolgen, daß sie den Metallkalken analoge Körper seien: Metalloxyde mithin, als für die s. g. Metallkalke nachgewiesen war, daß sie Verbindungen aus Metall und Sauerstoff sind. Auch von Lavoisier war 1789 darauf hin, daß in allen Metallsalzen die Base sowohl als die Säure sauerstoffhaltig seien, die Vermuthung geäußert worden, Solches möge auch wohl für die Salze der Erden der Fall sein und die letzteren seien wahrscheinlich Oxyde sehr schwer reducirbarer Metalle. Aber in Betreff der fixen Alkalien sprach sich Lavoisier nicht in demselben Sinne aus, wenn er gleich auch diese als höchst wahrscheinlich zusammengesetzt betrachtete; ich habe S. 210 angegeben, was er bezüglich der Bestandtheile dieser Substanzen vermuthete. Um 1790 waren auch von einigen Chemikern Angaben darüber ge-

*) Im November dieses Jahres; Philosophical Transactions f. 1807, p. 1.

macht worden, daß die Reduction verschiedener Erden zu Metallen gelungen sei, aber die in dieser Beziehung vermeintlich erzielten Resultate waren bald nachher als auf Täuschungen beruhend nachgewiesen worden; und als ebenso unrichtig hatten sich Behauptungen erwiesen, welche an dem Ende des vorigen Jahrhunderts von Mehreren bezüglich der Zusammensetzung der Erden und der fixen Alkalien aufgestellt worden waren. Die einen wie die anderen waren noch in den ersten Jahren unseres Jahrhunderts unzerlegbare Körper, bis H. Davy die Electricität als das Agens erkannte, durch dessen Anwendung er die Bestandtheile derselben, zunächst die der fixen Alkalien, von einander scheiden konnte. — Nach fruchtlosen Versuchen, die letzteren in concentrirter wässeriger Lösung zu zersetzen, ergaben sich ihm Anzeichen einer Zerlegung des Aetzkali's und der Ausscheidung einer leicht verbrennlichen Substanz aus demselben, als er diesen Körper geschmolzen der Einwirkung des galvanischen Stroms unterwarf; und dann (im October 1807) gelang ihm die Isolirung des Kaliums und des Natriums, indem er den galvanischen Strom auf schwach befeuchtetes Aetzkali oder Aetznatron, so daß dieser es zum Schmelzen erhitzte und nun zerlegte, einwirken ließ. In dieser Weise erhielt Davy am negativen Polende der Batterie kleine Metallkügelchen ausgeschieden, die er zu isoliren vermochte, und an welchen er die Eigenschaften und das Verhalten der Alkalimetalle zuerst untersuchte. Von Anfang an*) betrachtete er diese metallischen Substanzen als die einfacheren, die Alkalien als die Verbindungen derselben mit Sauerstoff; daß viele Erscheinungen, welche jene neuen Substanzen zeigen, sich auch durch die Annahme erklären lassen, sie seien zusammengesetztere: Verbindungen der Alkalien mit Wasserstoff, zog er gleichfalls in Erwägung, aber die erstere Ansicht über die Beziehungen der Alkalien zu den aus ihnen zu

*) In der im November 1807 an die K. Gesellschaft zu London gemachten ersten Mittheilung über die Zersetzung der fixen Alkalien: Philosophical Transactions f. 1808, p. 1.

erhaltenden Metallen hielt er für die richtigere. Die andere Ansicht fand bald nach dem Bekanntwerden der Versuchsresultate, zu welchen Davy gekommen, an Gay-Lussac und Thénard Vertreter*): den Forschern, welchen (März 1808) es gelungen war, die Alkalimetalle ohne die Anwendung der galvanischen Batterie (durch Zersetzung der ätzenden Alkalien mittelst Eisen) und in größeren Mengen, als sie das von Davy eingeschlagene Verfahren zu gewinnen erlaubte, darzustellen**). Als zweifelhaft, welche dieser Ansichten die wahre sei, konnte es namentlich danach erscheinen, daß in dem der Glühhitze ausgesetzt gewesenen Aetzkali, welches bisher und zuerst auch von Davy als wasserfrei betrachtet worden war, durch Darcet und Berthollet im Anfange des Jahres 1808 ein erheblicher Gehalt an Wasser gefunden worden war, welcher den zur Bildung der metallischen Substanz nöthigen Wasserstoff liefern könnte; und zu der Unsicherheit, ob die Alkalimetalle desoxydirte oder hydrogenirte Alkalien seien, trug wesentlich noch bei, was man bezüglich der Bildung einer metallischen Substanz aus dem Ammoniak fand und daß man diese Substanz als zu dem Ammoniak in derselben Beziehung stehend ansah, wie die Metalle aus den fixen Alkalien zu den letzteren.

Die Analogie des flüchtigen Alkali's mit den fixen war seit lange erkannt; daß das wasserfreie: das gasförmige Ammoniak, als dessen Bestandtheile Berthollet 1785 Stickstoff und Wasserstoff gefunden hatte, so sich mit Säuren zu Salzen vereinige, wie es die wasserfreien Alkalien thun, war etwas bis zu der Zeit der Entdeckungen, welche uns jetzt beschäftigen, nie Bestrittenes. Nachdem Davy die Metallisirung der fixen Alkalien bewirkt und einen Sauerstoffgehalt in diesen angenommen hatte, mußte es wahrscheinlich sein, daß auch ein dem Ammoniak entsprechendes Metall darzustellen und in dem Ammoniakgas ein

*) Annales de chimie, T. LXVI, p. 205; Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil, T. II, p. 296, 310.

**) Annales de chimie, T. LXV, p. 325; T. LXVI, p. 205.

Sauerstoffgehalt nachzuweisen sein möge. Auf Versuche gestützt, welche bald als unrichtig nachgewiesen wurden, gab Davy in der That schon gegen das Ende des Jahres 1807 an, daß auch das Ammoniakgas Sauerstoff enthalte. Besseren Erfolg, als die Bestrebungen, Dies nachzuweisen, hatten die, das Ammoniak zu metallisiren. Seebeck erhielt im Anfange des Jahres 1808 aus einem Ammoniaksalz, unabhängig von ihm Berzelius und Pontin aus wässerigem Ammoniak durch die Einwirkung des galvanischen Stromes unter Anwendung von Quecksilber als negativem Polende das Ammoniumamalgam, und H. Davy fügte der Bestätigung der Bildung der letzteren Substanz nach diesen Verfahren die Darstellung derselben ohne Mithülfe der Electricität, mittelst Kaliumamalgams, und eingehendere Untersuchung*) hinzu. Berzelius und Davy waren der Ansicht, daß die Bildung des sich mit dem Quecksilber hier vereinigenden Körpers auf dem Weggehen von Sauerstoff aus dem Ammoniak beruhe; Gay-Lussac und Thénard erkannten dagegen 1809**), daß sie unter Zutreten von Wasserstoff zu dem Ammoniak statthat. Es ist leicht zu begreifen, daß die Meinungsverschiedenheiten darüber, in welcher Beziehung die Alkalien zu den aus ihnen zu erhaltenden Metallen stehen, fortdauerten, so lange man überzeugt davon war, daß die Beziehungen für die fixen Alkalien dieselben seien wie für das flüchtige Alkali, und die richtige Erkenntniß nach Einer Seite hin zu einem Trugschlusse nach der anderen hin veranlaßte. Ohne daß ich hier die einzelnen Arbeiten und namentlich die die Einwirkung des Kaliums auf das Ammoniakgas betreffenden***) besprechen könnte, durch welche die Vertreter der verschiedenen Meinungen diese

*) Philosophical Transactions f. 1808, p. 353.

**) Annales de chimie, T. LXXIII, p. 197; Recherches physico-chimiques, T. I, p. 52.

***) Gay-Lussac und Thénard: Annales de chimie, T. LXXII, p. 265; T. LXXV, p. 290. Davy: Philosophical Transactions f. 1809, p. 41, 450; f. 1810, p. 16; Annales de chimie, T. LXXV, p. 256, 264, 274.

aufrecht zu erhalten suchten, hebe ich nur hervor, daß zu der Entwirrung des Knotens wesentlich Gay-Lussac und Thénard beitrugen, welche an ihrer Ansicht über das Ammonium als eine Wasserstoffverbindung des Ammoniaks festhaltend 1810 bei der Untersuchung, nach welchen Verhältnissen das Kalium und das Natrium sich mit Sauerstoff zu vereinigen vermögen, neue Gründe dafür fanden, daß jene Körper als unzerlegbare und die entsprechenden Alkalien als Oxyde derselben zu betrachten sind*). Von 1811 an, in welchem Jahre**) die genannten Forscher nochmals die bezüglich der Natur des Kaliums und des Natriums sich entgegenstehenden Ansichten mit einander verglichen und nun ausdrücklich der von Davy aufgestellten den Vorzug gaben, wurden diese Alkalimetalle ohne weitere Widerrede der Liste der chemischen Elemente zugetheilt.

Nach der Metallisirung der Alkalien war man auch mit der der Erden bald bekannt geworden. Daß die letzteren Basen wohl gleichfalls sauerstoffhaltige Verbindungen seien, sprach Davy schon bei der ersten Mittheilung seiner Versuche über die Reduction der fixen Alkalien 1807 aus, und die von ihm 1808, namentlich nachdem er mit den in demselben Jahre von Berzelius und Pontin angestellten Versuchen bekannt geworden war, ausgeführten Reductionen verschiedener Erden durch Einwirkung des galvanischen Stromes auf Verbindungen derselben unter Anwendung von Quecksilber als negativem Polende führten zu bestimmterer Kenntniß der entsprechenden Erdmetalle, welche Davy aus den zunächst erhaltenen Amalgamen isolirte***). Die chemische Natur dieser Metalle war weniger der Gegenstand von Meinungsverschiedenheiten als die der Alkalimetalle, und die Untersuchung ihres Verhaltens schon deßhalb, weil sie damals nur in sehr geringen Mengen erhalten werden konnten, eine viel beschränktere; mit der allgemeinen

*) Annales de chimie, T. LXXV, p. 90.

**) Gay-Lussac's und Thénard's Recherches physico-chimiques, T. II, p. 215.

***) Philosophical Transactions f. 1808, p. 333.

Anerkennung der Alkalimetalle als unzerlegbarer Körper mußte aber auch der letzte Zweifel daran, daß die Erdmetalle gleichfalls solche seien, schwinden.

Lavoisier's Ansicht (vgl. S. 453), daß der Sauerstoff derjenige Körper sei, welcher in den Metallsalzen als gemeinsamer Bestandtheil der Base und der Säure diese vereinigt sein lasse, und daß man wohl Grund habe, zu glauben, daß alle mit großer Verwandtschaft zu Säuren begabten Substanzen sauerstoffhaltig seien, — diese Ansicht schien sich um 1809 in merkwürdiger Weise zu bestätigen: zu der Zeit, wo es noch unbestritten war, daß die Säuren im Allgemeinen sauerstoffhaltig seien, und wo zu dem von Lavoisier erbrachten Nachweise, daß in den Salzen der schon früher bekannten Metalle diese mit Sauerstoff vereinigt die mit der Säure verbundene Base bilden, noch die von den meisten Chemikern bereits anerkannte Entdeckung gekommen war, daß eine ganz entsprechende Zusammensetzung auch den Alkali- und den Erdsalzen und speciell den in denselben enthaltenen Basen zukomme. Für das Ammoniak fehlte allerdings genügender Nachweis dafür, daß auch in seine Zusammensetzung Sauerstoff eingehe; aber die Analogie dieser Base mit den fixen Alkalien ließ doch mehrere Chemiker an dem bereits S. 455 f. besprochenen Glauben festhalten, Sauerstoff müsse auch ein Bestandtheil des Ammoniaks sein; ich habe S. 318 und 320 f. daran erinnert, wie Berzelius' früheste Beschäftigung mit der Ermittelung der chemischen Proportionen die Feststellung des vermeintlichen Sauerstoffgehaltes in dem Ammoniak zum Gegenstande hatte. Der Sauerstoff, welcher sich nicht direct in dem flüchtigen Alkali nachweisen ließ, konnte in dem einen oder dem anderen der Körper, welche die Zerlegung des Ammoniaks ergab, verborgen sein; ob der Stickstoff und selbst ob der Wasserstoff nicht sauerstoffhaltig sei, ob beide Körper nicht sogar verschiedene Oxydationsstufen desselben unbekannten Elementes sein mögen, wurde damals von ausgezeichneten Forschern ernstlich in Betracht gezogen. H. Davy sprach 1809 hiervon als von etwas immerhin Möglichem, und

länger als Davy blieb Berzelius, welcher 1810 gleichfalls für den Wasserstoff und den Stickstoff einen Sauerstoffgehalt für wahrscheinlich hielt, bei solchen Vermuthungen. Die Gründe, welche Berzelius 1811 dafür anführen zu können glaubte, daß man beide Körper als Oxyde desselben, als Ammonium bezeichneten Metalles zu betrachten habe, und die weitgehenden Folgerungen aus dieser Hypothese sind hier nicht zu besprechen; anzuführen ist aber, daß Berzelius auch nach 1814, zu welcher Zeit er selbst die chemische Einfachheit des Wasserstoffs als bewiesen ansah, daran festhielt, daß der Stickstoff Sauerstoff enthalte*). Namentlich die Erwägung, daß für gewisse basische Salze der Salpetersäure sich zwischen den Sauerstoffgehalten der Base und der Säure bei Anerkennung des Stickstoffs als eines einfachen Körpers nicht solche einfache Verhältnisse herausstellen, wie sie Berzelius damals als allgemein statthabende betrachtete, ließ ihn einen größeren Gehalt an Sauerstoff in der Salpetersäure, als der neben dem Stickstoff nachgewiesene war, d. h. einen Sauerstoffgehalt des Stickstoffs selbst als mit ziemlicher Sicherheit angezeigt ansehen; und geradezu glaubte er behaupten zu können, daß die Zusammengesetztheit des Stickstoffs mehr, als etwa nur eine Hypothese: daß sie, wenn man die Lehre von den bestimmten Proportionen anerkenne, eine beinahe bewiesene Wahrheit sei. Die Anwendung der bezüglich der Verbindungsverhältnisse der Körper erkannten Regelmäßigkeiten auf Stickstoffverbindungen schien Berzelius jetzt zu ergeben, daß in 1 Vol. Ammoniakgas $^1/_4$ Vol. Sauerstoffgas enthalten sein müsse, d. h. in einer gewissen Menge Ammoniak eben so viel Sauerstoff wie in einer äquivalenten Menge Kali. Bei dieser Ansicht über die Zusammengesetztheit des Stickstoffs aus einem unbekannten Elemente, dem Nitricum, und Sauerstoff beharrte Berzelius dann noch während mehrerer Jahre, obgleich er mit ihr nun fast allein stand; wie er ihr bei seinen Untersuchungen über die bestimmten Proportionen 1814 und 1818

*) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XLVI, S. 148 ff.

Ausdruck gab, habe ich S. 367 f. und S. 376 angeführt und am letzteren Orte auch, wie er ihr die damals schon allgemeiner angenommene und jetzt noch gültige zur Seite stellte, zu welcher doch auch er sich von 1820 an als der vorzuziehenden bekannte.

In einer ganz anderen Richtung, als durch die Annahme eines Sauerstoffgehaltes in dem Ammoniak, war indessen schon einige Jahre vor der Zeit, zu welcher Berzelius diese Annahme fallen ließ, versucht worden, die Analogie zwischen den durch die fixen Alkalien einerseits und durch das Ammoniak andererseits gebildeten Verbindungen aufrecht zu erhalten; und im Anschluß an das Vorhergehende mögen hier einige Angaben darüber stehen, wie die später herrschende Betrachtungsweise in die Chemie eingeführt wurde und in ihr festen Fuß gewann. Ampère besprach 1816*), daß die Schwierigkeiten, welche sich einer Auffassung der einen und der anderen Verbindungen als analoger entgegenstellen, verschwinden, wenn man annehme, daß die in dem Ammoniumamalgam enthaltene, aus 4 Vol. Wasserstoffgas auf 1 Vol. Stickstoffgas bestehende Substanz, obgleich zusammengesetzt, sich doch bezüglich der Bildung von Verbindungen den unzerlegbaren Alkalimetallen entsprechend verhalte, und wenn man Dem gemäß die Vereinigung von 1 Vol. Ammoniakgas mit $1/2$ Vol. Wasserdampf wie ein Oxyd jener Substanz, die Verbindung von 1 Vol. Ammoniakgas mit $1/2$ Vol. Schwefelwasserstoff oder 1 Vol. Chlorwasserstoff als das Sulfür oder das Chlorür jenes zusammengesetzten Metalles betrachte. Die später dieser Anschauungsweise geschenkte Beachtung wurde ihr zunächst nach der Aufstellung derselben noch nicht zu Theil. Keine Bezugnahme auf sie findet sich in Mitscherlich's Untersuchungen über den Isomorphismus, welche 1820 (vgl. S. 414) bekannt wurden; hier begegnet man noch der Ansicht, in dem Ammoniak resp. in dem Stickstoff stecke ein Sauerstoffgehalt; und was Mitscherlich über den Wassergehalt der mit Kalisalzen isomorphen Ammoniaksalze zu finden glaubte, widersprach

*) Annales de chimie et de physique, T. II, p. 16.

geradezu Dem, was aus Ampère's Betrachtungsweise zu folgern gewesen wäre: dem Kali sei eine äquivalente Menge Ammoniak mit so viel Wasser, daß der Sauerstoffgehalt des letzteren dem des Kali's gleichkommt, als Oxyd vergleichbar. Mitscherlich hingegen schloß damals aus seinen Analysen der mit Kaliverbindungen isomorphen Ammoniakverbindungen, einer gewissen Quantität Kali in den ersteren entspreche in den letzteren eine äquivalente Menge Ammoniak und so viel Wasser, daß der Gehalt an Sauerstoff in dem letzteren das Doppelte von dem Sauerstoffgehalte des Kali's betrage. Noch 1830*) hielt Mitscherlich Dies für erwiesen; aber 1833**) berichtigte er selbst den Irrthum, und damit war die, nun vorzugsweise von Berzelius consequent durchgeführte Anwendung der neueren Ammoniumtheorie ermöglicht, welcher letztere Chemiker sich schon vorher dafür ausgesprochen hatte, daß man den Salmiak als Chlorammonium aufzufassen habe. — Neben der Betrachtung des Ammoniaks als einer einfachsten (nähere Bestandtheile nicht enthaltenden) Verbindung erhielt sich dann auch die des Ammoniums als eines eben solchen in die Zusammensetzung der s. g. Ammoniaksalze eingehenden Bestandtheiles überwiegend, auch als Kane 1838***) sich dahin aussprach, man habe das Ammoniak und das Ammonium anzusehen als bestehend aus Wasserstoff und Amid (der Atomgruppe, deren jetzt noch für sie beibehaltene Bezeichnung zuerst in dem einer organischen Verbindung, dem Oxamid, gegebenen Namen vorkam, dann in den für ähnliche Substanzen gewählten Benennungen sich wiederfand, und für diese Atomgruppe als einen durch besondere Bezeichnung zu unterscheidenden näheren Bestandtheil einer grö-

*) Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, Bd. XVIII, S. 168.

**) Berzelius' Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, XIII. Jahrgang, S. 133.

***) Annalen der Pharmacie, Bd. XXVI, S. 201; Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, Bd. XLIV, S. 462; ausführlicher (1839) in Annales de chimie et de physique, T. LXXII, p. 337.

ßeren Anzahl von Verbindungen von Berzelius 1832 gebraucht wurde).

Derselbe Forscher, welchem um 1809 die Lavoisier'sche Lehre von der Zusammensetzung der Salze: daß diese neben sauerstoffhaltiger Säure als dem einen Bestandtheil sauerstoffhaltige Base als den anderen enthalten, solche Bestätigung und Ausdehnung zu verdanken schien; — derselbe Forscher suchte bald nachher, und wiederum mit Erfolg, geltend zu machen, daß jene Lehre und die von Lavoisier bezüglich der Zusammensetzung der Säuren aufgestellte mindestens für eine gewisse Anzahl von Salzen und Säuren nicht mehr anzuerkennen seien. Dem Nachweise, daß bis dahin als unzerlegbar geltende Körper: die fixen Alkalien, zusammengesetzt und welche ihre Bestandtheile seien, ließ H. Davy die Beweisführung folgen, daß eine Substanz, welche man bis dahin als zusammengesetzt angesehen hatte und bezüglich deren Einen Bestandtheiles wenigstens man keinen Zweifel hegte: daß das Chlor als ein unzerlegbarer Körper zu betrachten sei.

Ich habe S. 79 der Entdeckung Scheele's gedacht, wie die seit lange bekannte Salzsäure in die von ihm als dephlogistisirte Salzsäure, später als Chlor bezeichnete Substanz überzuführen sei; S. 176 ff. der Aufstellung der Lehre Lavoisier's, daß Sauerstoff in die Zusammensetzung aller Säuren eingehe, und S. 306 f. der Beibehaltung dieser Ansicht auch für die Salzsäure, und der damit nun verknüpften, daß das Chlor eine höhere Oxydationsstufe des Radicals der Salzsäure als die letztere: daß es oxydirte Salzsäure sei, während des ersten Decenniums unseres Jahrhunderts. Ich habe am letzteren Orte angegeben, daß zu diesen vermeintlichen Oxydationsstufen eines für sich nicht darstellbaren Elementes durch Berthollet's Arbeiten eine noch höhere: die überoxydirte Salzsäure (Chlorsäure) gekommen war, und auch, daß die 1800 durch W. Henry beobachtete Ausscheidung von Wasserstoff aus dem Salzsäuregas bei dem Durchschlagen electrischer Funken als darauf beruhend

gedeutet wurde, in diesem letzteren Gase sei noch eine gewisse Menge Wasser chemisch gebunden enthalten. Als eine chemische Verbindung der für sich nicht wasserfrei darstellbaren Salzsäure mit Wasser galt jetzt das Salzsäuregas, und dazu, diese Vorstellung in allgemeinere Aufnahme kommen zu lassen, trug namentlich Berthollet bei, welcher 1803 als einen Beweis für den Wassergehalt des Salzsäuregases betrachtete, daß Zuführung von Wasser zu einem schon länger erhitzten Gemische von Schwefelsäure und Kochsalz reichlichere Entwickelung dieses Gases veranlasse. Damals war der vermeintliche Wassergehalt des Salzsäuregases noch nicht bestimmt; 1806 aber beschrieb Berthollet Versuche, bei welchen die Gewichte von (für wasserfrei gehaltenem) Aetzkali oder Baryt und der zur Neutralisation nöthigen Salzsäure mit dem des entstehenden salzsauren Salzes verglichen wurden, und er meinte damals, das Salzsäuregas müsse mehr als die Hälfte seines Gewichtes an chemisch gebundenem Wasser enthalten. Der Sauerstoffgehalt der wasserfreien Salzsäure war nur darauf hin angenommen, daß Sauerstoff ein Bestandtheil aller oder doch aller stärkeren Säuren sei; daß aber die s. g. oxydirte Salzsäure eine weitere Menge Sauerstoff enthalte, schien immerhin noch nach Berthollet's älteren (1785 und 1786 ausgeführten) Untersuchungen dadurch bewiesen, daß sie Metalle zu Oxyden umwandele, welche in die Zusammensetzung der entstehenden salzsauren Salze eingehen, und außerdem dadurch, daß die oxydirte Salzsäure in wässeriger Lösung bei Einwirkung des Lichtes sich zu Sauerstoff und Salzsäure spalte.

So war die um 1808 bezüglich der Salzsäure und der von ihr sich ableitenden Substanzen herrschende Lehre. Auch H. Davy glaubte an sie. 1807 bei seiner ersten Mittheilung über die Reduction der Alkalien meinte er*), der Annahme eines Sauerstoffgehaltes in der Salzsäure wie in anderen noch unzerlegten Säuren neue Stützen geben und die Abscheidung des Radicals der Salzsäure durch die electrochemische Zersetzung von Verbind-

*) Philosophical Transactions f. 1808, p. 43.

ungen derselben in Aussicht stellen zu können. Als er 1808*) bei der Einwirkung von Kalium auf möglichst getrocknetes Salzsäuregas Wasserstoff frei werden und das damals noch als salzsaures Kali bezeichnete Salz sich bilden sah, zweifelte er nicht daran, daß die Salzsäure eine Sauerstoffsäure, als wasserfreie Säure in dem so eben genannten Salze mit Kali vereinigt, im Salzsäuregas mit einer gewissen Menge Wasser verbunden sei, dessen Sauerstoffgehalt dafür hinreiche, mit dem Kalium die zur Neutralisation der vorhandenen wasserfreien Säure nöthige Menge Kali zu bilden; und zu anderen Resultaten kam er auch nicht bei der in demselben Jahre**) vorgenommenen Wiederholung und Ausdehnung seiner Versuche, wo er vergebens bemüht war, die Salzsäure aus Verbindungen, in welchen sie enthalten sein sollte, wasserfrei zu gewinnen, und wo ihm eine Zersetzung solcher Verbindungen nur dann gelang, wenn Wasser zugegen war. In dem Frühjahre 1809 — in einer Abhandlung, welche außer anderen Versuchen zur Zerlegung einiger Körper auch solche über Kohle kennen lehrte und namentlich, daß Kohle, wenn erst wasserstofffrei, bei stärkstem Glühen derselben in oxydirt-salzsaurem Gas auf dieses nicht einwirkt — formulirte er bei der Mittheilung neuer Untersuchungen über die Salzsäure***) die von ihm erhaltenen Resultate etwas anders: die bisher über die Beziehung zwischen der Salzsäure und der oxydirten Salzsäure gehegten Vorstellungen seien nicht die richtigen; ergeben habe sich vielmehr, daß das Salzsäuregas aus einer für sich noch nicht dargestellten Substanz und Wasser, die oxydirte Salzsäure aus derselben, aber wasserfreien Substanz und Sauerstoff bestehe, und daß alle Oxydationen in dem Salzsäuregas nur durch den Sauerstoff des in demselben enthaltenen Wassers, alle in der oxydirten Salzsäure nur durch den in ihr mit der unbekannten Substanz vereinigten Sauerstoff

*) Philosophical Transactions f. 1808, p. 343.

**) Philosophical Transactions f. 1809, p. 91.

***) Philosophical Transactions f. 1809, p. 468.

bewirkt werden, in beiden Fällen unter Vereinigung dieser Substanz mit dem entstehenden oxydirten Körper. Von allen zu der Classe der Säuren gehörigen Substanzen scheine die in dem Salzsäuregas enthaltene die mit der größten Verbindungskraft ausgestattete zu sein; auch erneute Versuche, diese Substanz zu isoliren oder zu zersetzen, waren erfolglos. Darüber, ob und wie diese Substanz zusammengesetzt sein möge, und namentlich von einem Sauerstoffgehalte derselben sprach jetzt Davy nicht mehr, und auch nicht in einer gegen das Ende des Jahres 1809 gemachten Mittheilung*), in welcher er aber noch an der Ansicht festhielt, daß Wasser ein Bestandtheil des Salzsäuregases sei.

In dieser letzten Mittheilung konnte sich Davy bereits darauf beziehen, daß die Zusammengesetztheit des Salzsäuregases aus einer unbekannten Substanz und Wasser auch durch die Forschungen von Gay-Lussac und Thénard bestätigt worden sei. Bei der, im Januar 1809 gemachten Mittheilung ihrer Untersuchungen über die Flußsäure**) hatten diese Chemiker auch angegeben, das Salzsäuregas enthalte wirklich chemisch gebundenes Wasser, wie Dies Henry und Berthollet zuerst gezeigt hätten, und dieses Wasser, dessen Menge den vierten Theil von dem Gewichte des Salzsäuregases betrage, lasse sich durch Ueberleiten des letzteren über erhitztes Bleioxyd zur Ausscheidung bringen. Bei vollständiger Zersetzung des in dem Salzsäuregas enthaltenen Wassers durch ein Metall entstehe gerade so viel Oxyd, daß dieses mit der vorhandenen Säure ein salzsaures Salz bilde. Gay-Lussac und Thénard, welche dieses Verhalten des Salzsäuregases schwer erklärbar fanden, warfen die Frage auf, ob es nicht möglich sei, daß in diesem Gas Sauerstoff und Wasserstoff enthalten seien, ohne darin bereits zu Wasser vereinigt zu sein, aber sie ließen diese Frage unbeantwortet. Noch constatirten sie, wie auch Davy

---

*) Philosophical Transactions f. 1810, p. 67.

**) Annales de chimie, T. LXIX, p. 207; Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil, T. II, p. 320.

es gethan hatte, daß aus salzsauren Salzen die Säure bei Abwesenheit von Wasser durch Säuren nicht ausgetrieben werden kann. — Schon in dem Februar 1809 konnten Gay-Lussac und Thénard weiter gehende Untersuchungen über die Natur und die Eigenschaften der Salzsäure und der oxydirten Salzsäure mittheilen*). Die Menge des Wassers, welches in dem Salzsäuregas enthalten sei, bestimmten sie jetzt noch genauer und nach verschiedenen Verfahren. Sie fanden, daß das Gas der oxydirten Salzsäure sich mit einem gleichen Volume Wasserstoffgas zu Salzsäuregas ohne Wasserausscheidung vereinigt, und sie entdeckten die Einleitung dieser Vereinigung durch das Licht und durch einen erhitzten Körper. Fruchtlos waren ihre Versuche, aus der wasserfreien oxydirten Salzsäure durch Entziehung von Sauerstoff wasserfreie Salzsäure zu erhalten; selbst stärkst glühende Kohle war, wenn frei von Wasserstoff, ohne Einwirkung auf die oxydirte Salzsäure. Da wurde es ihnen wahrscheinlich, daß an dem Freiwerden von Salzsäure und Sauerstoff aus der oxydirten Salzsäure in wässeriger Lösung derselben unter Einfluß des Lichtes das Wasser einen wesentlichen Antheil habe, und diese vermeintliche Zersetzung der oxydirten Salzsäure gelang ihnen jetzt auch durch starkes Erhitzen derselben bei Gegenwart von Wasser. Bei Mitwirkung von Wasser zeigten sich auch solche Zersetzungen salzsaurer Salze unter Freimachen der Säure aus den letzteren als ausführbar, welche bei Abwesenheit von Wasser resultatlos geblieben waren. Eine von der bisher gehegten ganz verschiedene Vorstellung müsse man sich von der Constitution des oxydirt-salzsauren Gases machen, meinten jetzt Gay-Lussac und Thénard; bisher habe man diesen Körper als einen der leichtest zersetzbaren betrachtet, aber im Gegentheil ergebe sich, daß er der Einwirkung der kräftigsten Agentien widerstehe und daß sich aus ihm die Salzsäure als Gas nur mittelst Wasser oder Wasserstoff erhalten lasse, welche Säure im freien Zustande nur in Verbindung mit

*) Mémoires — — de la Société d'Arcueil, T. II, p. 339.

Wasser existiren könne. Danach, daß das oxydirt-salzsaure Gas selbst durch Kohle nicht zersetzt werde, wie nach den anderen jetzt mitgetheilten Thatsachen könne man vermuthen — so schlossen Gay-Lussac und Thénard ihre Abhandlung —, daß dieses Gas ein einfacher Körper sei; sein Verhalten erkläre sich ziemlich gut nach dieser Hypothese, aber diese wollten sie doch nicht zu vertheidigen suchen, weil es ihnen scheine, daß es sich noch besser erklären lasse, wenn man die oxydirte Salzsäure als einen zusammengesetzten Körper betrachte.

Mit dieser Abhandlung, in welcher so viele Resultate mitgetheilt waren, die mit den von ihm selbst erhaltenen übereinstimmten, und eine neue Idee bezüglich der Natur der s. g. oxydirten Salzsäure ausgesprochen, wenn gleich noch nicht als die richtigere betrachtet war, — mit dieser Abhandlung war H. Davy bekannt, als er im Juli 1810 der K. Gesellschaft zu London seine „Untersuchungen über die oxydirte Salzsäure, deren Natur und Verbindungen, und über die Elemente der Salzsäure“ *) vorlegte. Er gab hier zunächst eine Uebersicht der verschiedenen Ansichten über die Salzsäure und die oxydirte Salzsäure. Von der (keineswegs ganz zutreffenden) Annahme ausgehend, daß für den Entdecker der letzteren Substanz, Scheele, Phlogiston dasselbe bedeutet habe, was nachher als Wasserstoff bezeichnet wurde, stellte er als Scheele's Ansicht hin, daß die von Diesem dephlogistisirte Salzsäure genannte Substanz sich von der gewöhnlichen Salzsäure durch Entziehung von Wasserstoff aus der letzteren ableite und daß die gewöhnliche Salzsäure eine Verbindung der dephlogistisirten mit Wasserstoff sei; Berthollet's Arbeiten hätten dann an die Stelle dieser Ansicht die seitdem herrschende gesetzt, nach welcher die früher als dephlogistisirte Salzsäure benannte Substanz vielmehr aus gewöhnlicher Salzsäure und Sauerstoff zusammengesetzt wäre; und nach Erinnerung an die Arbeiten, durch welche Wasser als Bestandtheil des Salzsäuregases und die Nothwendigkeit dieses Wasser-

*) Philosophical Transactions f. 1810, p. 231.

gehaltes für das Bestehen der Salzsäure im freien Zustand angezeigt worden sei, namentlich auch an seine eigenen und an die von Gay-Lussac und Thénard, gab er als die von den Letzteren gezogene allgemeine Schlußfolgerung an, daß das Salzsäuregas etwa ein Viertheil seines Gewichtes an Wasser enthalte und daß die oxydirte Salzsäure durch keine anderen Körper als durch Wasserstoff oder solche, welche mit ihr ternäre Verbindungen bilden können, zersetzbar sei. Als derartige, neben dem Radical der Salzsäure noch Sauerstoff und ein drittes Element enthaltende Verbindungen waren nämlich die durch Einwirkung unzerlegbarer Körper wie Metalle, Phosphor u. a. auf oxydirte Salzsäure resultirenden betrachtet worden. Daß die oxydirte Salzsäure nicht durch weißglühende Kohle zersetzt werde, habe ihn an dem Sauerstoffgehalte der ersteren zweifeln lassen und ihn zu genauerer Untersuchung, ob dieser Sauerstoffgehalt nachweisbar sei, veranlaßt. Davy beschrieb nun Versuche, aus solchen vermeintlich ternären Verbindungen, wie sie so eben besprochen wurden, — aus den nachher als Zinnchlorid, Phosphorsuperchlorid u. a. bezeichneten — eine unzweifelhaft sauerstoffhaltige Substanz durch Einwirkung sauerstofffreier Agentien abzuscheiden; alle diese Versuche waren erfolglos, ebenso wie die in gleicher Absicht mit oxydirter Salzsäure angestellten. Davy bestätigte, daß oxydirte Salzsäure sich mit Wasserstoff ohne Ausscheidung von Wasser zu Salzsäuregas vereinigt; aber gerade in Anwendung dieses Resultates auf die Versuche, welche Gay-Lussac und Thénard zum Nachweise dafür mitgetheilt hatten, daß in den Fällen, wo aus oxydirter Salzsäure anscheinend Sauerstoff frei gemacht wird und Salzsäure zum Vorscheine kommt, Wasser anwesend ist, zog Davy die Schlußfolgerung als eine kaum zu vermeidende, daß der in diesen Fällen freiwerdende Sauerstoff von der Zersetzung des Wassers herstamme und daß also auch die Vorstellung, in Salzsäuregas sei Wasser enthalten, eine ganz hypothetische und nur auf die unbewiesene Annahme, Sauerstoff sei ein Bestandtheil der s. g. oxydirten Salzsäure, gegründete sei. Auch das Auf-

treten von Wasser bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf Oxyde lasse sich als auf einer Bildung desselben aus dem Wasserstoff des ersteren und dem Sauerstoff der letzteren beruhend erklären, wie auch von Gay-Lussac und Thénard in der Aeußerung, daß man die oxydirte Salzsäure als einen einfachen Körper betrachten könne, anerkannt sei. Für die Bildung von Salzsäuregas aus s. g. oxydirter Salzsäure und Wasserstoff, für das Freiwerden von Wasserstoff aus Salzsäuregas bei der Einwirkung von Metallen auf das letztere unter Bildung eben solcher Verbindungen, wie sie durch Verbrennung der Metalle in s. g. oxydirt-salzsaurem Gas entstehen, sei die Scheele'sche Ansicht über die Natur der s. g. oxydirten Salzsäure und der Salzsäure als ein Ausdruck des Thatsächlichen zu betrachten, während die von den französischen Chemikern angenommene Ansicht, welche bis zu näherer Prüfung so schön und befriedigend zu sein scheine, bei dem dermaligen Stande des Wissens auf hypothetischer Grundlage beruhe; auch nach der ersteren Ansicht lasse sich das Verhalten jener Metallverbindungen zu Wasser, und daß unter Zersetzung des letzteren Salzsäure und Metalloxyde entstehen, leicht erklären. Ein Sauerstoffgehalt des s. g. oxydirt-salzsauren Gases sei nicht nothwendig wegen des Vermögens des letzteren, Verbrennungen zu bewirken, anzunehmen, denn auch sonst noch seien Fälle bekannt, in welchen sich Körper unter Erglühen vereinigen, ohne daß dabei Sauerstoff in Verbindung eingeht, und auch nicht wegen der Analogie, welche die aus oxydirter Salzsäure und Metallen sich bildenden Verbindungen mit sauerstoffhaltigen Salzen zeigen; daß bei der Einwirkung von Metallen auf Salzsäuregas so viel Wasserstoff frei wird, als einer Zersetzung etwa vorhandenen Wassers entspräche, beweise auch nicht, daß Wasser wirklich in jenem Gas enthalten sei. Andererseits sei ein Sauerstoffgehalt des s. g. oxydirt-salzsauren Gases in keiner Art direct nachzuweisen, auch nicht in Verbindungen desselben mit Metallen, mit Schwefel und Phosphor; vergeblich versuchte Davy nochmals unter Anwendung der stärksten galvanischen Apparate, durch Zersetzung

einer oder der anderen solchen Verbindung ein Anzeichen eines Sauerstoffgehaltes in ihr zu erhalten. Nach der Besprechung, daß die s. g. überoxydirt-salzsauren Salze als ternäre Verbindungen von Metall, Sauerstoff und oxydirter Salzsäure aufzufassen seien, ging Davy nun specieller darauf ein, was bezüglich der Natur der letzteren und ihrer Verbindungen zu folgern sei. Er hob hervor, daß die s. g. oxydirte Salzsäure ihrem Verhalten nach kaum zu den Säuren zu rechnen sei, daß sie sich eher dem Sauerstoff an die Seite stelle und daß sie sich als ein eigenthümliches säurebildendes Element betrachten lasse, welches sich mit Wasserstoff zu einer Säure, und ebenso mit Phosphor, Metallen u. a. zu Verbindungen, welche Sauerstoffverbindungen vergleichbar seien, vereinigen könne: als ein Element, welches sich so wie Sauerstoff in hohem Grade electronegativ verhalte. Das war die Ansicht, zu welcher als der wahrscheinlichsten Davy jetzt kam; es erschien mir als angemessen, etwas ausführlicher ersehen zu lassen, wie er diese Ansicht aufstellte und zu begründen suchte, aber ich brauche nicht weiter auf die Erörterung einzugehen, welche er an sie in der jetzt besprochenen Abhandlung bezüglich einzelner Verbindungen und Processe anknüpfte. — Zu ausführlicherer Besprechung veranlaßt mich auch nicht die von Davy der K. Gesellschaft zu London im November 1810 mitgetheilte Arbeit über einige Verbindungen der oxydirten Salzsäure und des Sauerstoffs *), in welcher die Producte der Vereinigung des einen und des anderen dieser Körper mit den Metallen der Alkalien und der Erden untersucht und verglichen, alle Resultate als einfach nach der vorher dargelegten Ansicht zu deutend befunden und nochmals die für sie sprechenden Gründe zusammengestellt wurden. An dem Schlusse dieser Mittheilung sprach sich Davy darüber aus, daß dem bisher als oxydirte Salzsäure bezeichneten Körper — von welchem es nicht nachgewiesen sei, daß er Sauerstoff enthalte, und der keine Salzsäure enthalten könne — eine geeignetere Benennung beizulegen

*) Philosophical Transactions f. 1811, p. 1.

sei, und er schlug dafür das Wort Chlorine vor; doch behielt er selbst noch die ältere Nomenclatur in der im Februar 1811 vorgelegten Abhandlung über eine (die von ihm als Euchlorine bezeichnete) Verbindung des oxydirt-salzsauren Gases mit Sauerstoff*) bei.

Davy's in jener Zeit bereits so hoch stehende Autorität ließ die von ihm für das Chlor, die Salzsäure und die anderen von dem ersteren sich ableitenden Verbindungen als die richtigere betrachtete Ansicht von vielen Chemikern alsbald angenommen werden. Aber auch der Widerspruch mehrerer, und darunter ausgezeichnetster Chemiker fehlte nicht. In verschiedener Weise suchte dieser Widerspruch und das Beharren bei der früher allgemein angenommenen Vorstellung bezüglich der Natur jener Körper sich Geltung zu verschaffen: entweder durch Beibringung solcher Beweise für den Sauerstoffgehalt des Chlors, wie sie Davy vermißt hatte, wie er und wie Gay-Lussac und Thénard sie aufzufinden vergeblich bemüht gewesen waren; oder bei dem Zugeständnisse, daß alles Thatsächliche sich auch nach der neuen Ansicht deuten lasse, durch Beweisführung, daß die ältere Ansicht eine genügende und eine dem in der Chemie sonst Erkannten besser entsprechende sei.

Ich kann mich sehr kurz fassen bezüglich der Versuche, durch welche Einzelne den experimentalen Nachweis dafür geben zu können glaubten, daß die von Davy vertheidigte Theorie unrichtig sei; kaum bedarf es der Erwähnung, daß allen in diesem Sinne gemachten Angaben ein Irrthum zu Grunde lag. Es erregte noch Aufsehen, als 1811 Murray behauptete, bei der Detonation von Chlorgas mit Kohlenoxyd und Wasserstoffgas bilde sich Kohlensäure, bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefelwasserstoff eine Säure des Schwefels u. s. w., und bei der Widerlegung dieser und ähnlicher Täuschungen durch H. Davy und seinen Bruder J. Davy kam für die Wissenschaft noch einiges Erhebliche (so die Entdeckung des Chlorkohlenoxyds)

*) Philosophical Transactions f. 1811, p. 155.

heraus; aber das Hinausziehen der hierdurch veranlaßten Discussionen, von welchem Einflusse dieselben auch für die Entscheidung fast aller englischen Chemiker zu Gunsten der neuen Lehre waren, ist hier nicht zu verfolgen und auf andere derartige Angaben ist hier gar nicht einzugehen. Ernstlicher schienen zuerst der Annahme dieser Lehre die Bedenken entgegenzustehen, welche in der anderen Richtung von hervorragenden Repräsentanten der Chemie ausgesprochen wurden.

Die von ihnen schon vorher erwähnte Möglichkeit, alle die Salzsäure und die s. g. oxydirte Salzsäure betreffenden Thatsachen unter Annahme, daß der letztere Körper ein chemisch einfacher sei, zu erklären, hoben Gay-Lussac und Thénard wiederum hervor, als sie 1811*) ihre bis dahin fortgesetzten Untersuchungen zusammenstellten: namentlich ihre Versuche darüber, ob Wasser für das Bestehen der Salzsäure im freien Zustande nothwendig sei, wie viel Wasser das Salzsäuregas dann enthalte, und über das Verhalten des oxydirt-salzsauren Gases gegen verschiedene Substanzen. Die Deutung ihrer Versuche gaben sie zunächst noch unter Beibehaltung ihrer früheren Ansicht; aber daran erinnernd, daß sie schon 1809 die Vermuthung als eine zulässige ausgesprochen hätten, das s. g. oxydirt-salzsaure Gas möge ein einfacher Körper sein, und daß die Anwendung dieser Vermuthung für eine andere Deutung damit allen Chemikern geboten gewesen sei, gaben sie diese letztere, von Davy bereits dargelegte, nun auch selbst und ausführlich. Die Vergleichung der Erklärungen der Thatsachen, welche sie als die nach Davy's Urtheil wichtigsten von jedem der beiden Standpunkte aus am Eingehendsten betrachteten, lasse ersehen, daß diese Thatsachen wie alle sonst bekannten sich nach der einen und nach der anderen Theorie gleich gut erklären lassen, und die Frage, ob die s. g. oxydirte Salzsäure etwas Zusammengesetztes oder etwas Einfaches sei, bleibe noch eben so ungelöst, wie sie es bei dem ersten Aufwerfen derselben zwei Jahre vor-

*) Recherches physico-chimiques, T. II, p. 93, 155.

her gewesen sei. Wie damals gaben sie auch jetzt noch der älteren Theorie den Vorzug, darauf gestützt, daß diese den Analogien besser entspreche, den bisher als salzsaure Salze bezeichneten Verbindungen noch neben den anderen sauerstoffhaltigen Salzen als ähnlich zusammengesetzten ihre Stelle anweise, den wasserfreien salzsauren Salzen keine andere Constitution beilege als den in Wasser gelösten, für welche Lösungen man doch anzunehmen habe, daß sie Säure und Metalloxyde enthalten. Was die neue Theorie lehre, sei möglich, aber nicht wahrscheinlich; sie wollten dieselbe nicht verwerfen, doch scheine ihnen die ältere noch den Vorzug zu verdienen; unbeantwortet bleibe aber dann noch die Frage, ob das Salzsäuregas, wenn es aus einem unbekannten Körper, Sauerstoff und Wasserstoff zusammengesetzt sei, diesen letzteren in der Form von Wasser in sich enthalte oder nicht, — eine Frage, welche mit der nach der Constitution der Salze: ob in denselben Säuren und Oxyde als gesonderte Bestandtheile existiren oder nicht, zusammenfalle und strenge genommen unlösbar sei. — Auch Berthollet gab sein Urtheil 1811*) in solchem Sinne ab, und meinte mit Rücksicht auf die Analogie in dem Verhalten des Salzsäuregases und anderer Säurehydrate, in dem der von der Salzsäure mit Basen gebildeten Verbindungen und anderer sauerstoffhaltiger Salze, die ältere Hypothese sei um der Einheit des chemischen Systemes willen in diesem beizubehalten, selbst wenn die Wahrscheinlichkeit, welche man ihr zuzugestehen habe, eine kleinere wäre. — Aber auch in Frankreich waren Mehrere schon frühe Davy's Ansicht, die neue Lehre sei ein so viel einfacherer Ausdruck des thatsächlich Gefundenen, die ältere Lehre mache so viel unbewiesene Annahmen nothwendig, daß die letztere gegen die erstere aufzugeben sei. Ampère sprach sich als ein Anhänger dieser Ansicht bereits 1810, gestützt auf die von Gay-Lussac und Thénard über die Flußsäure und deren Verbindungen ausgeführten Untersuchungen, an Davy dafür aus, daß eine ähn-

*) Annales de chimie, T. LXXX, p. 124, 138.

liche Betrachtungsweise, wie die von dem Letzteren für die Salzsäure und die von ihr sich ableitenden Substanzen als die richtigere hingestellte, auch für die ersteren Körper anzunehmen sei; Davy selbst gab dann 1813 und 1814 durch neue Versuche über die Fluorverbindungen dieser von ihm getheilten Auffassung der Constitution derselben weitere Unterstützung. — Als über das 1811 von Courtois aufgefundene Jod die ersten eingehenderen Untersuchungen mitgetheilt wurden, erkannten die mit der Erforschung dieser Substanz beschäftigten Chemiker dieselbe alsbald als eine dem Chlor analoge. Gay-Lussac äußerte sich im Dezember 1813 dahin, bezüglich der Natur des neuen Körpers lassen sich, wie bezüglich der des Chlors, zwei Vorstellungen machen: entweder, daß derselbe ein einfacher oder daß er eine Sauerstoffverbindung sei; die erstere sei ihm nach seinen Versuchen die wahrscheinlichere und damit gewinne auch die Ansicht, daß das Chlor ein einfacher Körper sei, an Wahrscheinlichkeit. H. Davy urtheilte um dieselbe Zeit, Alles spreche dafür, daß man den neuen Körper als einen unzersetzbaren zu betrachten habe, und rascher, als er noch kurz vorher zu hoffen gewagt, vergrößere sich die Zahl solcher Substanzen, welche mit dem Sauerstoff, dem Chlor und dem Fluor zusammengehören. Auch Vauquelin, welcher noch der Begründung und dann der Entwickelung der Ansicht, daß die s. g. dephlogistisirte Salzsäure eine höhere Oxydationsstufe desselben Elementes wie die gewöhnliche sei, so nahe gestanden hatte, erkannte bald nachher an, alle mit dem Jod angestellten Versuche scheinen zu beweisen, daß es sauerstofffrei sei, und Dies müsse auch dazu veranlassen, die Voraussetzung eines Sauerstoffgehaltes im Chlor aufzugeben und rückhaltlos Davy's Meinung über dasselbe zuzustimmen. In dem Sommer 1814, bei der Veröffentlichung seiner umfassenden Arbeit über das Jod*) betrachtete Gay-Lussac dieses nur noch als einen einfachen Körper, welcher hauptsächlich mit dem Schwefel und mit dem Chlor Analogie zeige und auch

*) Annales de chimie, T. XCI, p. 5.

auf die Natur des letzteren ein neues Licht werfe. Er erinnerte hier noch einmal an die von ihm und Thénard zuerst 1809, auf Grund ihrer Versuche ausgesprochene Möglichkeit, die s. g. oxydirte Salzsäure als einen einfachen Körper zu betrachten; aber als etwas so Außerordentliches sei die Aufstellung dieser Ansicht erschienen, daß Berthollet sie nur mit größter Zurückhaltung vorzubringen veranlaßt habe, und deßhalb sei damals die weitere Ausführung derselben unterblieben. Davy selbst habe dann bei Annahme der von ihm gezogenen Folgerung keine neuen Beweise dafür, daß sie die richtige sei, hinzugefügt, wenn ihm auch zuzugestehen sei, sie entwickelt und durch seinen Einfluß zu der Verbreitung derselben beigetragen zu haben. Doch sei diese Ansicht bereits vor Davy durch Dulong und Ampère angenommen gewesen, und Gay-Lussac selbst habe sie immer als die wahrscheinlichere vorgetragen; die Entdeckung des Jods endlich scheine die Meinung der französischen Chemiker über die Natur der s. g. oxydirten Salzsäure entschieden zu haben, und jeder weiteren Discussion habe er sich zu enthalten.

Länger beharrte in dem Widerstande gegen die Anerkennung der neuen Lehre Berzelius, und sein Urtheil war maßgebend nicht nur für die Chemiker Schwedens, sondern auch für einen Theil der Chemiker Deutschlands, wo übrigens doch die Ansicht Davy's überwiegend zahlreiche Anhänger fand; Stadion, der Entdecker mehrerer Oxydationsstufen des Chlors, schloß sich hier 1815 bei der Mittheilung seiner Untersuchungen der Davy'schen Ausdrucksweise an. — In dem Salzsäuregas sah auch Berzelius ein Säurehydrat wie in der möglichst entwässerten Schwefelsäure zu der Zeit, wo die Existenz der wasserfreien Schwefelsäure noch unbekannt war; jene beiden Säuren, sagte er 1810*), enthalten gerade so viel Wasser, daß der Sauerstoff desselben mit Metall die zur Hervorbringung eines neutralen Salzes nöthige Menge Base bilden kann. Wie viel Sauerstoff in die Zusammensetzung der wasserfreien Salzsäure eingehe, suchte er

*) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XXXVII, S. 219.

1811 *) zu ermitteln, gestützt auf die Kenntniß der Mengen Sauerstoff, welche in der oxydirten und in der überoxydirten Salzsäure zu dem in der wasserfreien gewöhnlichen Salzsäure noch hinzukommen. Daß diese beiden Mengen sich unter einander verhalten wie 1 zu 6, glaubte Berzelius da gefunden zu haben, und dem Gesetze der einfachen Multiplen entspreche dann nur anzunehmen, daß in den salzsauren Salzen die Säure 2mal so viel Sauerstoff enthalte, als die Base, so daß der Sauerstoffgehalt der oxydirten Salzsäure das $^{3}/_{2}$ —, der der überoxydirten das 4fache von dem der gewöhnlichen Salzsäure betrage; und auch die Oxydationsstufe des Radicals der Salzsäure, in welcher der Sauerstoffgehalt das 2fache wäre, schien damals, diese Vorstellung bestätigend, durch Davy's Entdeckung der s. g. Euchlorine bekannt zu sein. Aber den neuen Ideen, welche Davy über die Natur dieser Körper aufgestellt habe, erklärte Berzelius sofort nach dem Bekanntwerden mit denselben **) nicht beistimmen zu können; seien auch diese Ideen, so weit sie die Unzersetzbarkeit der oxydirten Salzsäure betreffen, durch keinen directen Versuch widerlegbar, so widerlegen sie sich, wie es ihm scheine, doch selbst, bei der Ausdehnung auf die Salze der gewöhnlichen Salzsäure; ganz ähnliche Thatsachen, welche die salzsauren und andere Salze zeigen, müsse man alsdann in ganz verschiedener Weise deuten, und Davy scheine ihm den einzigen Leitfaden, den durch die Analogie gebotenen, verlassen zu haben und dadurch irre geführt worden zu sein. — In einem Brief an Gilbert ***) sprach Berzelius 1812 den deutschen Chemikern sein Erstaunen darüber aus, daß Davy's Hypothese von der Einfachheit des Chlors habe Eingang finden können, und fast möge man denken, an das weniger Richtige sei leichter zu glauben als an die Wahrheit; wirkliche Berichtigungen der chemischen Ansichten seien sonst nicht ohne eifrigen

---

*) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XXXVIII, S. 217.

**) Daselbst, Bd. XXXVIII, S. 227.

***) Daselbst, Bd. XLII, S. 288.

Widerspruch zur Geltung gekommen, aber Davy's Lehre scheine wenigstens in Deutschland unbedingt angenommen zu werden. Nur wenn man die Salzsäure und ihre Verbindungen außer allem Zusammenhange mit den übrigen Körpern betrachte, habe diese Lehre einige Wahrscheinlichkeit; aber bei etwas umfassenderem Blick über die Chemie finde man bald, daß diese durch eine solche Hypothese verunstaltet werde. Jede hier in Betracht kommende Thatsache lasse sich auch noch nach der älteren Auffassung eben so genügend erklären, als nach der neueren; aber alle Analogien sprechen nur zu Gunsten der ersteren, und für die basischen Salze der Salzsäure sei die letztere kaum annehmbar. Daß für diese Salze, wenn die Zusammensetzung derselben der Davy'schen Ansicht gemäß angenommen werde, die bezüglich des Verhältnisses der Sauerstoffgehalte in der Säure, der Base und dem Wasser als sonst gültig nachgewiesenen einfachen Regelmäßigkeiten nicht mehr zutreffen, suchte Berzelius in einem 1813 an A. Marcet nach England gerichteten und gleichfalls zur Veröffentlichung bestimmten Brief *) ausführlicher darzuthun, und damit, daß die Consequenzen aus jener Ansicht mit einem wohlbegründeten Theile der Lehre von den chemischen Proportionen unvereinbar seien. Darüber, daß die englischen Chemiker über diesen von ihm für die Beibehaltung der älteren Auffassung geltend gemachten Grund hinausgleiten, ohne ihm die gebührende Beachtung zu schenken, beklagte sich Berzelius 1814 in einem Brief an Gilbert**), und noch einmal, 1815 in einem Brief an Thomson***), suchte er den Zweiflern an der Richtigkeit seiner Behauptung dieselbe klarer zu machen. Nach der Entdeckung des Jods, dessen Verhalten alsbald als die Davy'sche Lehre unterstützend betrachtet worden war, meinte Berzelius 1815 in einem Brief an Gilbert†), auch jetzt

---

*) Annals of Philosophy, Vol. II, p. 254.

**) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XLVIII, S. 326.

***) Annals of Philosophy, Vol. VI, p. 211.

†) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XLIX, S. 335.

habe er eher eine Widerlegung seiner Ansichten durch Davy zu erwarten, als daß er noch weiter zu versuchen brauche, den Letzteren zu widerlegen, und Davy habe zunächst die von Berzelius der Lehre von den bestimmten Proportionen entnommenen Beweise für den Sauerstoffgehalt der Salzsäure zu entkräften; schon nach den äußeren Eigenschaften stelle sich übrigens das Jod den Metallsuperoxyden, dem Braunstein namentlich nahe, und als das Superoxyd eines unbekannten Radicals habe man es auch in consequenter Anwendung der älteren Lehre zu betrachten: des Radicals, dessen niedere Oxydationsstufe im Hydratzustande die s. g. Jodwasserstoffsäure sei, welche letztere eben so wie die Salzsäure und die Flußsäure in ihrem Verhalten wahrlich mehr Analogie mit der Schwefelsäure und der Salpetersäure zeige, als mit dem Schwefelwasserstoff oder anderen ähnlichen Wasserstoffverbindungen.

In demselben Jahre, 1815, veröffentlichte Berzelius einen „Versuch einer Vergleichung der älteren und der neueren Meinungen über die Natur der oxydirten Salzsäure, zur Beurtheilung des Vorzuges der einen vor der anderen" *). In der Einleitung zu dieser umfangreichen Abhandlung sagte Berzelius, daß er der neuen Lehre, welche jetzt ziemlich allgemein angenommen werde, Vorzüge vor der älteren nicht zugestehen könne, aber die Gründe für seine Beibehaltung der letzteren anzugeben sich um so mehr verpflichtet glaube, da er wohl wisse, wie die Beharrlichkeit, mit welcher mancher Naturforscher an älteren Ansichten hing, von seiner Unfähigkeit herrührte, die Kraft der gegen sie beigebrachten Beweise gehörig zu würdigen. Doch auch die Gefahr, daß man ihm Dasselbe vorwerfe, solle ihn von einer Discussion nicht abhalten, bei welcher, wie sie auch ausfallen möge, die Erkenntniß der Wahrheit nothwendig gewinnen müsse. In ausführlichster Weise legte er nun die neue Lehre, die Gründe für die Aufstellung derselben, die Vergleichung der nach ihr den bezüglich vieler Körper beobachteten

*) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. L, S. 356.

Thatsachen zu gebenden Deutung mit der der älteren Lehre entsprechenden Erklärung dar; er prüfte, was jede der beiden Lehren an Analogien als für sie sprechend geltend machen könne, und kam zu dem Resultate, je weiter man die Consequenzen der neuen Lehre verfolge, um so weniger übereinstimmend zeige sie sich mit der übrigen chemischen Theorie, und wie man sie auch wende, immer stoße man auf Sätze, welche mit der gewöhnlichen chemischen Theorie unverträglich seien, so daß entweder diese oder die neue Lehre unrichtig sein müsse; während die letztere sich in Beziehung auf die allgemeine Chemie als theoretische Wissenschaft überall inconsequent und mit ihr nicht zusammenhängend erweise, werden von der älteren Lehre alle Erscheinungen vollkommen consequent, einfach und, wie er sagen dürfe, auf eine mehr als nur wahrscheinliche Weise erklärt: bei Annahme, daß das Salzsäuregas so wie die gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure eine Verbindung einer wasserfreien sauerstoffhaltigen Säure mit Wasser, das ihr als Base diene, sei. Was für die Salzsäure und die von ihr sich ableitenden Körper sich als das Richtigere herausstelle, sei es auch für die Flußsäure und die von ihr sich ableitenden Körper; und auch das Jod und die Derivate desselben geben keinen Grund ab, der für das erstere so, als ob nur sie das bezüglich dieser Substanzen Beobachtete erklären könne, angenommenen Mode-Ansicht zuzustimmen, was er in ausführlicher Erörterung zu zeigen suchte. — Zur endgültigen Entscheidung der Streitfrage — so schloß Berzelius diese Abhandlung — sei es allerdings nöthig, aus der Salzsäure, der Jod(wasserstoff)säure und der Flußsäure die darin enthaltenen Radicale abzuscheiden. Aber daß Dies noch nicht möglich gewesen sei, entkräfte die Annahme eines besonderen Radicals und eines Sauerstoffgehaltes in jeder dieser Säuren eben so wenig, wie der Umstand, daß die Reduction einzelner Erden noch nicht geglückt sei, die Annahme, daß auch sie ein Metall und Sauerstoff enthalten. Er sei ein Gegner der neuen Lehre, weil er glaube gezeigt zu haben, daß dieselbe weder mit der electrochemischen Theorie, noch mit der

Lehre von den Verwandtschaften noch mit der von den bestimmten Proportionen übereinstimme und deßhalb als ein Irrthum anzusehen sei. Er werde sich sogleich von der Unrichtigkeit der älteren Lehre überzeugt bekennen, wenn irgend Jemand eine jene Säuren betreffende Erscheinung entdecken sollte, die von dieser Lehre nicht in Uebereinstimmung mit der übrigen chemischen Theorie erklärt werden könne; aber er werde sich auch nicht eher für einen Anhänger der neuen Lehre erklären, als wenn dieselbe vollkommen consequent und zusammenhängend mit der neuen theoretischen Wissenschaft geworden wäre, die man auf den Ruinen der von ihr gestürzten chemischen Theorie aufzubauen haben würde. Denn er fordere unnachsichtlich von einem jeden chemischen Satze, daß er mit der übrigen chemischen Theorie übereinstimme und ihr einverleibt werden könne; im entgegengesetzten Falle müsse er ihn verwerfen, es sei denn, daß die unumstößliche Evidenz desselben eine Revolution in der mit ihm nicht passenden Theorie nothwendig mache.

Aber mit wie tiefer Ueberzeugung auch Berzelius damals noch hoffte, daß der älteren Lehre als der richtigeren zuletzt der Sieg bleiben werde, und mit welcher Ausdauer er während der nächstfolgenden Jahre in seinem Lehrbuche der Chemie und in seinen Abhandlungen jene Lehre weiter zu verbreiten und als die einzig zulässige anzuwenden fortfuhr: mehr und mehr stand er doch mit ihr unter den angeseheneren Chemikern allein, und schließlich ließ auch er sie fallen. Der neuen Lehre war nach dem Urtheil fast aller Chemiker schon 1815 eine bedeutende Unterstützung durch die Ergebnisse der Untersuchung Gay-Lussac's über die Blausäure und ihre Verbindungen geworden: durch den Nachweis, daß diese Säure und ihre wasserfreien Salze keinen Sauerstoff enthalten, daß in diesen Körpern ein für sich darstellbares, zusammengesetztes aber sauerstofffreies Radical enthalten ist, dessen Verbindungen ganz denen des Chlors vergleichbar sind. Anläßlich einer 1819 ausgeführten Untersuchung über die Cyaneisendoppelsalze und des dabei gefundenen Resultates, daß dieselben sauerstofffrei und

doch den aus sauerstoffhaltigen Säuren und Basen gebildeten Doppelsalzen ganz analog seien, bemerkte auch Berzelius*), daß jene Verbindungen sich nur entsprechend der neueren Theorie über die Natur der salzsauren Salze betrachten lassen. Er selbst zeigte 1820, als er die Zusammensetzung der Verbindungen der s. g. schwefelhaltigen Blausäure genauer ermittelte, daß diese Salze sauerstofffrei sind und daß das in ihnen enthaltene sauerstofffreie Schwefelcyan sich mit Wasserstoff zu einer starken Säure vereinigt. Die Beweise für die Existenz sauerstofffreier Säuren und Salze mehrten sich, und auch die Zahl der Fälle, in welchen die Anwendung der älteren Theorie, wenn auch noch formal als möglich, doch nicht mehr wohl als zulässig erschien. Das Chlorkohlenoxyd hatte Berzelius gemäß der von ihm bisher vertheidigten Theorie als eine Verbindung von gleich viel Atomen wasserfreier Salzsäure und Kohlensäure angesehen, und das Verhalten jener Verbindung als für die Richtigkeit dieser Ansicht sprechend betrachtet; aber als Faraday 1821 Verbindungen des Chlors mit Kohlenstoff entdeckt hatte, fand auch Berzelius**) nach dem Verhalten des s. g. Anderthalb-Chlorkohlenstoffs es doch unwahrscheinlich, daß man denselben als eine Verbindung von 3 At. wasserfreier Salzsäure auf 1 At. wasserfreier Oxalsäure ansehen könne. Die von ihm 1821 veröffentlichte Untersuchung über die Zusammensetzung der s. g. geschwefelten Alkalien ergab ihm bezüglich der Verbindungen aus Schwefel mit Alkali- oder Erdmetallen, bezüglich der aus der Vereinigung solcher Verbindungen mit Schwefelwasserstoff hervorgehenden Körper u. A. Resultate, die ihm doch eine größere Analogie zwischen den Schwefel- und den Chlorverbindungen herausstellten, als er früher zugestanden hatte, und von welchen er jetzt selbst sagte***), daß sie, zusammen mit den bezüglich der eisenhaltigen blausauren und der schwefel-

*) Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, I. Jahrgang (für 1820), S. 46.

**) Jahresbericht u. s. w., II. Jahrgang (für 1821), S. 64.

***) Daselbst, S. 60.

blausauren Salze erhaltenen, der neueren Lehre über die Zusammensetzung der Salzsäure u. s. w. eine sehr bedeutende Stütze geben; die Zusammensetzung der Cyanverbindungen zeige schon, daß Körper existiren, welche ohne eine Säure und eine sauerstoffhaltige Base zu enthalten ganz den Charakter der Salze besitzen, und es fallen damit alle die Beweise, welche er und andere Chemiker aus der Analogie der salzsauren Salze mit den aus einer Säure und einer sauerstoffhaltigen Base zusammengesetzten Salzen gegen die neuere Theorie hergenommen haben; letztere müsse man als gerade so wahrscheinlich betrachten, als die ältere, und einen gewissen Vorzug vor dieser habe man ihr sogar zuzuerkennen, sofern das nach der älteren Lehre sauerstoffhaltige Chlor nicht direct durch Kohle zersetzbar sei. Die Möglichkeit, daß eine solche Zersetzung noch realisirt werde, habe man allerdings nicht außer Augen zu lassen, und beide Theorien müßten daher noch studirt und beachtet werden. Aber auch diese Gleichberechtigung der beiden Theorien suchte Berzelius nachher nicht mehr aufrecht zu halten; 1823*) hob er bei der Besprechung von L. Gmelin's Endeckung des s. g. rothen Blutlaugensalzes hervor, daß hier eine sauerstofffreie Eisenverbindung die Farbe zeige, welche das Eisenoxyd besitze und seinen Salzen mehr oder weniger mittheile und die ihm immer dafür zu sprechen geschienen habe, auch in dem Eisenchlorid sei oxydirtes Eisen enthalten; so seien die Einwürfe widerlegt, welche er gegen die Lehre von dem Chlor als einem einfachen Körper erhoben habe. — Für das Chlor und für das Jod wie für deren Verbindungen schloß sich Berzelius von jetzt ab der bei den meisten Chemikern bereits gebräuchlich gewordenen Ausdrucksweise an; später erst that er Dies für das Fluor. Noch 1824**) bei der Besprechung der Resultate seiner Untersuchung über die Verbindungen der Flußsäure mit Basen, mit Metallsäuren u. A. meinte er, das Verhalten mehrerer dieser

---

*) Jahresbericht u. s. w., III. Jahrgang (für 1822), S. 98.

**) Jahresbericht u. s. w., IV. Jahrgang (für 1823), S. 87.

Verbindungen spreche allerdings dafür, die Flußsäure als analog mit der Salzsäure constituirt zu betrachten, aber späterer Zeit müsse doch die Beantwortung der Frage anheimgestellt bleiben, ob diese Ansicht wahrscheinlicher sei, als die, nach welcher die Flußsäure Sauerstoff enthalte; bis dahin, daß diese Frage entschieden sei, nehme er noch als wasserfreie Flußsäure eine aus 1 At. eines supponirten Radicals und 2 At. Sauerstoff bestehende Verbindung an, und dieser Annahme entsprechend gab er damals und in dem folgenden Jahre die Zusammensetzung der Fluorverbindungen an. 1825, bei Gelegenheit der Darlegung allgemeinerer Betrachtungen über die Classification der Elemente und der Salze*), stellte Berzelius das Fluor mit dem Chlor und dem Jod zusammen, als Glieder der Classe der s. g. salzbildenden Elemente, und da noch unter der ausdrücklich hervorgehobenen Voraussetzung, daß die Flußsäure eine Wasserstoffsäure sei, was die Thatsachen mehr und mehr anzudeuten scheinen; in demselben Jahre legte er in dem I. Theile der damals in Deutschland herausgegebenen neuen Auflage seines Lehrbuches der Chemie die neue Ansicht über das Fluor der Beschreibung der Verbindungen desselben zu Grunde.

So war schließlich allgemein — denn auf einzelne noch für die ältere Lehre sich erhebende Stimmen wurde nicht mehr gehört — es angenommen, daß nicht alle Säuren, nicht alle Salze Sauerstoff enthalten, und in Uebereinstimmung damit auch, für welche Säuren und welche Salze Dies nicht der Fall sei. Es lohnte wohl der Mühe, etwas ausführlicher zu verfolgen, wie das Lavoisier'sche Dogma bezüglich eines Sauerstoffgehaltes aller Säuren und damit auch aller Salze als ein keineswegs allgemein gültiges nachgewiesen wurde. In der Aufstellung dieses Dogma's und der Beibehaltung desselben während so langer Zeit ist eins der merkwürdigsten Beispiele für

*) Jahresbericht u. s. w., VI. Jahrgang (für 1825), S. 185.

Das gegeben, was oft in der Chemie vorkam und noch vorkommt: daß aus einer gewissen Anzahl von Thatsachen eine allzuweit gehende Schlußfolgerung gezogen wurde, die dann als eine Grundwahrheit galt und mit welcher man die Deutung später gefundener Thatsachen auch dann noch in formale Uebereinstimmung zu bringen suchte, wenn das empirisch Erkannte ihr nicht mehr entsprach und wenn eine Häufung unwahrscheinlicher Hypothesen dafür nöthig war; und daß, wenn ein allgemeiner und wichtiger Satz erst einmal angenommen war, es selbst für die bedeutendsten Repräsentanten der Wissenschaft Schwierigkeiten hatte, seine Wahrscheinlichkeit nicht nur nach der Grundlage, auf die hin er seiner Zeit aufgestellt wurde, und nach der Geltung, die man ihm bisher zuerkannte, zu beurtheilen, sondern auch danach, wie das seitdem erweiterte Wissen etwa nun noch zu der Aufstellung veranlassen oder berechtigen könnte. Die Widerlegung der älteren Lehre von der Zusammensetzung der Säuren und der Salze, die Begründung und die Annahme anderer Ansichten über die Zusammensetzung der Salzsäure, der Flußsäure u. s. w. und der von diesen Säuren gebildeten Verbindungen verdiente aber auch deßhalb hier eingehender erörtert zu werden, weil diese letzteren Ansichten wiederum den Ausgangspunkt für spätere Betrachtungen bezüglich aller Säuren und Salze und für die Ausbildung derselben zu den Auffassungen, welche jetzt zu den herrschenden geworden sind, abgegeben haben. In Einem Punkte hatte Berzelius bei der Discussion, welcher von den verschiedenen Lehren über die Natur des Chlors, der Salzsäure u. s. w. der Vorzug gebühre, ganz Recht: in der Voraussicht, daß die Annahme der damals neueren Lehre einen Umsturz des ganzen chemischen Systemes zur Folge haben müsse (vgl. S. 480). Dies trat langsam ein, und für längere Zeit erscheint der Fortgang der Veränderung: des Aufgebens früherer, des Aufkommens neuer Vorstellungen wie ganz unterbrochen. Aber wie wenig Pflege auch die zuerst wahrnehmbaren Keime der Ansichten fanden, durch welche das Lavoisier'sche System in noch weiterem Umfang, als wir Dies bisher verfolgt haben,

abgeändert werden sollte: später erwiesen sie sich doch als in hohem Grade entwicklungsfähig. Von Betrachtungen, welche hierauf hinzielten, habe ich zunächst einige bald nach der Zeit, wo die Davy'sche Lehre von der Existenz sauerstofffreier Säuren und Salze die Oberhand gewann, bekannt gewordene zu besprechen, und die Aufnahme, welche ihnen wurde.

Ich muß noch einmal ausgehen von der Zeit, zu welcher Lavoisier — von 1777 an — den Sauerstoff als den allen Säuren gemeinsamen und das Sauersein derselben bedingenden Bestandtheil aufgefunden zu haben glaubte. In seinem Traité de chimie, 1789, wurden alle Säuren als Sauerstoffverbindungen eines bekannten oder eines unbekannten, eines einfachen oder eines zusammengesetzten Radicals aufgeführt: auch die Blausäure, wenn gleich Manches dafür spreche, daß diese Substanz gar nicht in die Classe der Säuren gehöre; davon, ob der Schwefelwasserstoff Dies beanspruchen könne, war nicht die Rede. Daß gerade diese beiden Substanzen, obwohl sauerstofffrei, die Eigenschaften der Säuren zeigen, ließ Berthollet schon um die letztere Zeit sich dagegen aussprechen, daß Lavoisier's Ansicht für alle Säuren richtig sei. In den ersten Jahren unseres Jahrhunderts begegnet man öfters Wiederholungen des Zweifels an der allgemeinen Gültigkeit der Lavoisier'schen Lehre: darauf hin, daß sauerstofffreie Säuren, wie z. B. die jetzt angeführten, existiren und daß in einzelnen Säuren, der Salzsäure z. B., der Sauerstoffgehalt nicht nachgewiesen sei. Gerade für die letztere Säure gewann, wie wir gesehen haben, dieser Zweifel damals noch nicht die Oberhand, sondern erst später wurde die Existenz sauerstofffreier Säuren, und daß die Salzsäure zu ihnen gehöre, von Vielen anerkannt. Jetzt erhob sich die Frage, auf was denn für diese Säuren, auf was überhaupt das Sauersein beruhe, und bald auch die, ob und wie sich die sauerstoffhaltigen und die sauerstofffreien Säuren doch unter demselben Gesichtspunkte betrachten lassen.

Als H. Davy 1810 für das Chlor geltend zu machen suchte, daß es als ein chemisch einfacher Körper zu betrachten

sei, stellte er es neben den Sauerstoff als etwas diesem Analoges (vgl. S. 470), und Dem entsprechend, wie Sauerstoff andere Körper durch Vereinigung mit denselben zu Säuren umwandeln könne, legte er dieses Vermögen auch dem Chlor bei und sah er — so noch 1812 in seinen Elements of Chemical Philosophy - in dem letzteren den säurenden Bestandtheil der Salzsäure. Als Gay-Lussac 1814 das Jod und seine Verbindungen genauer kennen lehrte, hob er die Analogie hervor, welche dieser Körper mit dem Chlor und dem Schwefel zeige; die Verbindungen dieser drei Elemente mit Wasserstoff seien Säuren, und sie waren die Glieder der jetzt von Gay-Lussac aufgestellten Classe der Wasserstoffsäuren*), welchen wohl bald noch andere Verbindungen zuzutheilen seien. Die Benennung dieser Classe von Säuren erinnere passend an den gemeinschaftlichen Bestandtheil derselben, wenn es auch wahrscheinlich sei, daß das Chlor, das Jod, der Schwefel in ihnen die säurenden Bestandtheile seien; den Sauerstoff betrachtete Gay-Lussac**) in den von demselben mit anderen Elementen gebildeten sauren Verbindungen noch als den die gemeinsame Eigenschaft mittheilenden Bestandtheil, aber das Vermögen, Säuren zu bilden, sei auch dem Phosphor, dem Kohlenstoff und mehreren anderen Körpern zuzugestehen (mehrere organische Säuren verdanken wahrscheinlich, glaubte er damals, den Charakter als Säuren dem in ihnen enthaltenen Kohlenstoff); seit lange sei ihm eine Säure im weitesten Sinne des Wortes ein Körper, welcher — einerlei ob sauerstoffhaltig oder nicht — die alkalischen Eigenschaften anderer Substanzen zu neutralisiren vermöge. — Dem Sauerstoff war da die ausschließliche Befähigung, Säuren zu bilden, aberkannt. Berzelius und Viele hielten zwar an der Lavoisier'schen Lehre noch fest, daß die Säuren aus Sauerstoff einerseits und dem damit Vereinigten andererseits bestehen;

---

*) Annales de chimie, T. XCI, p. 9, 148.

**) Daselbst, p. 145.

der Erstere allerdings unter Hervorhebung*), daß diese Lehre in so fern nicht richtig gewesen sei, als hier das Sauersein dieser Verbindungen als lediglich durch den Sauerstoff bestimmt angesehen worden sei, während doch auch das mit dem letzteren Vereinigte nach seinem electrochemischen Charakter darauf Einfluß habe, ob die Verbindung eine Säure sei oder nicht. Zwei Classen von Säuren unterschied, als diese Körper im Allgemeinen umfassend, Berzelius 1816**), die eine Sauerstoffverbindungen einfacher, die andere Sauerstoffverbindungen zusammengesetzter Radicale enthaltend; dazu habe man noch eine dritte Classe von Säuren aufgestellt, welche keinen Sauerstoff enthalten, aber solcher gebe es nur zwei, den Schwefelwasserstoff und den Tellurwasserstoff.

Von 1814 an betrachtete jedoch eine stets zunehmende Anzahl von Chemikern die Zahl der Wasserstoffsäuren als ungleich größer, und die Existenz auch eigentlicher Salze als erwiesen, in welchen kein Sauerstoff enthalten sei. Wie Berzelius eine einheitliche Theorie bezüglich der Zusammensetzung der eigentlichen Säuren und Salze aufrecht zu erhalten suchte, wie er schließlich auch nachgab, wurde in dem Vorhergehenden besprochen. In der ersten Hälfte des dritten Decenniums unseres Jahrhunderts stellte sich nach dem lange dauernden Zwiespalt der Ansichten darüber, welche Körper einfache, welche Verbindungen, und aus welchen Elementen und in welchem Verhältnisse derselben die letzteren zusammengesetzt seien, wieder eine Uebereinstimmung der Meinungen der Chemiker her. Aber für das System der Chemie war damit nicht der innere Zwiespalt beseitigt, welchen abzuwenden Berzelius so lange bestrebt gewesen war: daß nämlich zweierlei Arten von Säuren, zweierlei Arten von Salzen angenommen wurden, sauerstoffhaltige und

*) Schon 1812 (Schweigger's Journal für Chemie und Physik, Bd. VI, S. 138) und dann noch öfters.

**) Berzelius' Elemente der unorganischen Chemie, neu durchgesehen vom Verfasser, übersetzt von Blumhof, I. Theil (Leipzig 1816), S. 429.

sauerstofffreie, ohne daß die Constitution der einen und der anderen, namentlich für die Salze, als eine analoge betrachtet worden wäre. An der älteren Ansicht über die Constitution der sauerstoffhaltigen Salze als aus sauerstoffhaltigen Säuren und eben solchen Basen bestehender Verbindungen hielten fast alle Chemiker fest, welche früher oder später mit H. Davy anerkannten, daß die s.g. salzsauren Salze nur Chlor und Metall enthalten; unter Beibehaltung jener Ansicht unterschied Gay-Lussac 1814 die letzteren Salze und die ähnlichen durch das Jod gebildeten unter den seitdem beibehaltenen Benennungen, classificirte Berzelius 1825 die ersteren Salze zu den von ihm so genannten Amphibsalzen, welche eine electro-negativere Verbindung eines Elementes und eine electro-positivere desselben Elementes als Bestandtheile enthalten, die letzteren Salze als Haloidsalze, deren Bestandtheile ein salzbildendes Element und ein Metall seien. Wenig beachtet waren um die letztere Zeit und in dem nächstfolgenden Jahrzehend die Versuche, beide Classen von Säuren und von Salzen einer und derselben Betrachtungsweise bezüglich ihrer Constitution zu unterwerfen.

An der älteren Ansicht, daß und wie man sich in den sauerstoffhaltigen Salzen den Sauerstoffgehalt zwischen dem die Säure bildenden Element und dem in der Base enthaltenen Metalle getheilt zu denken habe, rüttelte zunächst H. Davy. Ich habe S. 470 daran erinnert, daß Davy 1810 die s. g. oxydirt-salzsauren (chlorsauren) Salze als ternäre Verbindungen von oxydirter Salzsäure (Chlor), Metall und Sauerstoff betrachtete; er betonte damals, daß man kein Recht dazu habe, die Existenz einer besonderen Säure in diesen Salzen anzunehmen, in welchen vielleicht der große Gehalt an Sauerstoff zunächst als mit dem Kalium vereinigt anzunehmen sei. Als entsprechende ternäre Verbindungen betrachtete Davy dann auch die jodsauren Salze, deren Existenz er zuerst am Ende des Jahres 1813 bekannt gemacht hatte; und auch noch, als gleich nachher Gay-Lussac die in diesen Salzen enthaltene Säure ausscheiden lehrte. In seiner ausführlicheren Abhandlung über das Jod glaubte der

Letztere hingegen, durch die Darstellung der freien Jodsäure und der freien Chlorsäure in wässeriger Lösung den Beweis dafür erbracht zu haben, daß, Davy's Ansicht entgegen, die einen wie die anderen salzartigen Verbindungen wahre, ähnlich wie die schwefelsauren und die salpetersauren Salze aus Säure und Base zusammengesetzte Salze seien. — Davy nahm die Discussion dieser Frage 1815 wieder auf, bei der Mittheilung seiner Versuche über eine starre Verbindung des Jods mit Sauerstoff*), die wasserfreie Jodsäure; zunächst durch Hervorhebung, daß diese Substanz mit Wasser vereinigt den Charakter einer Säure zeige, während er sie wasserfrei nicht eine Säure nenne. Es sei keineswegs unwahrscheinlich, daß dieser Charakter der Vereinigung mit Wasser auf der Wirksamkeit des Wasserstoffs des letzteren beruhe, denn die so entstehende Säure lasse sich als eine ternäre Verbindung aus Jod, Wasserstoff und Sauerstoff betrachten, und es sei möglich, daß der Wasserstoff hier für die Ertheilung des Charakters der Verbindung dieselbe Rolle spiele, wie das Kalium u. A. in den jodsauren Salzen; da Jodwasserstoff eine starke Säure sei und bei Wegnahme alles Sauerstoffs aus der Jodsäure übrig bleiben würde, sei es eine zulässige Vermuthung, daß seinen Elementen ein das Sauersein der jetzt besprochenen Verbindung bedingender Einfluß zukomme. — Weiter sprach sich Davy noch in demselben Jahre in einer Abhandlung über die Einwirkung von Säuren auf die s. g. überoxydirt-salzsauren Salze**) aus. Anknüpfend daran, daß die da von ihm untersuchte Oxydationsstufe des Chlors (die jetzt als Unterchlorsäure bezeichnete) nicht die Eigenschaften einer Säure besitze, hielt er es für wahrscheinlich, daß Gay-Lussac's wasserhaltige Chlorsäure ihre Eigenschaften als Säure dem in ihr enthaltenen Wasserstoff verdanke und den s. g. überoxydirt-salzsauren Salzen analog sei, die aus Metall, Chlor und Sauerstoff bestehen und in welchen das Metall und das Chlor

*) Philosophical Transactions f. 1815, p. 203.

**) Philosophical Transactions f. 1815, p. 214.

den chemischen Charakter bestimmen; Chlorkalium sei ein neutraler Körper und bleibe es auch bei dem Zufügen von 6 Proportionen Sauerstoff, und ebenso sei Chlorwasserstoff eine starke Säure und verliere diesen Charakter nicht bei derselben Zufügung von Sauerstoff. Bis eine nur Chlor und Sauerstoff enthaltende und doch mit den Eigenschaften einer Säure ausgestattete Verbindung erhalten sei, habe man kein Recht, zu sagen, daß das Chlor durch Vereinigung mit Sauerstoff eine Säure bilden könne und daß in den s. g. chlorsauren Salzen als Bestandtheil derselben eine Säure existire; das Chlor sei fähig, mit Wasserstoff eine Säure zu bilden, und wo dieses Element enthalten sei, dürfe man den von ihm ausgeübten Einfluß nicht übersehen; auch die neuen Thatsachen bestätigen, wie Davy diese Darlegung schloß, die von ihm wiederholt vorgebrachte Ansicht, daß das Sauersein nicht auf einem besonderen Element sondern auf besonderen Verbindungen verschiedener Substanzen beruhe. — Den hergebrachten Vorstellungen über die Constitution länger bekannter Salze widersprach dann Davy noch in dem folgenden Jahre, 1816, in einer Abhandlung über die Analogien zwischen den unzersetzten Körpern und über die Constitution der Säuren*). Gegen Gay-Lussac's Betrachtung der Chlorsäure machte er wiederum Einwendungen, namentlich sofern hier der Wasser- und speciell der Wasserstoffgehalt der freien Chlorsäure ganz unberücksichtigt bleibe. Nach Gay-Lussac können, wenn man die Existenz der Chlorsäure nicht annehme, auch Schwefelsäure und Salpetersäure nicht als reine Sauerstoffverbindungen angenommen werden; es sei Dies ganz richtig, aber daß eine Säure von der Zusammensetzung der wasserfreien Salpetersäure existire, sei auch lediglich eine Hypothese. Sehr wenige unter den stets als neutrale Salze betrachteten Verbindungen enthalten wirklich noch die Säuren und die Basen, aus welchen sie gebildet wurden; nur einzelne Säuren, welche aus oxydirbarem Radical

*) Journal of Science and the Arts, edited at the Royal Insti- Vol. I (The collected Works of H. Davy, Vol. V, p. 510).

und Sauerstoff bestehen, vereinigen sich mit fixen Alkalien und mit Erden, ohne daß sich Etwas ausscheide, und da sei es unmöglich, die Anordnung der Elemente in den neutralen Verbindungen anzugeben; die Kalksalze der Phosphorsäure und der Kohlensäure seien zudem weniger mit dem Charakter der Neutralität begabt, als das Chlorcalcium. Analogien an die Stelle von Thatsachen zu setzen, sei das Verderben der Wissenschaft; berechtigte Anwendung von Analogien mache man nur dann, wenn man durch sie Thatsachen verknüpfe und sich zu neuen Versuchen leiten lasse.

Davy's Betrachtungsweise entsprach noch nicht der, welche später als Wasserstoffsäurentheorie oder als Binartheorie der Salze bezeichnet wurde und die Auffassung sauerstoffhaltiger Säuren und Salze als analog mit den sauerstofffreien Säuren und Salzen constituirter Verbindungen versuchte. Davy betrachtete noch nicht in den ersteren Säuren oder Salzen den Wasserstoff oder das Metall als den einen und alles damit Vereinigte als den anderen Bestandtheil, sondern was er hervorhob, war, daß die sauren Eigenschaften des Chlorwasserstoffs, die neutralen des Chlorkaliums noch bei Zufügung von Sauerstoff zu jeder dieser Verbindungen fortdauern, daß die Annahme eine unbewiesene sei, dieser zugefügte Sauerstoff vertheile sich so auf den Wasserstoff oder das Metall einerseits, das Chlor andererseits, wie Dies den Benennungen Chlorsäurehydrat und chlorsaures Kali entspräche, und daß für eine Anzahl anderer sauerstoffhaltiger Säuren und Salze es eben so wenig bewiesen sei, sie enthalten den hergebrachten Vorstellungen entsprechend eine Sauerstoffverbindung als sauren und Wasser oder ein Metalloxyd als basischen Bestandtheil. Näher trat jener Theorie Dulong, als er 1815 der Pariser Akademie eine Untersuchung über die Oxalsäure vorlegte, welche namentlich die Zersetzungen der oxalsauren Salze der schweren Metalle und der Erden durch Erhitzen zum Gegenstande hatte. Was die Versuche hierüber ergeben, lasse sich nach zwei Arten erklären. Entweder sei die Oxalsäure eine zwischen dem Kohlenoxyd und der Kohlensäure

intermediäre Oxydationsstufe des Kohlenstoffs, und dann enthalte sie noch Wasser, welches bei dem Trocknen ihrer Verbindungen mit einigen Basen ausgetrieben werde; oder sie bestehe aus Kohlensäure und Wasserstoff, welcher letztere bei dem Trocknen dieser Verbindungen mit dem Sauerstoff der Base zu Wasser vereinigt austrete; die so bleibenden Salze seien dann Verbindungen von Kohlensäure mit Metall. Nach dieser letzteren Betrachtungsweise, welche Dulong als die wahrscheinlichere ansehe, seien diese wasserstofffreien Verbindungen der Oxalsäure keine eigentlichen Salze derselben mehr, sondern solche seien nur diejenigen Verbindungen der Oxalsäure, die nicht bei dem Trocknen allen Wasserstoff in der Form von Wasser verlieren. Dulong werde durch die Analogie zu sehr allgemeinen Schlußfolgerungen geleitet, durch welche die gewöhnlichen Säuren und die Wasserstoffsäuren unter dieselben Gesetze gebracht werden; darüber sei nach Vorlage der von Dulong in Aussicht gestellten ausführlicheren Abhandlung eingehender zu berichten. — Mehr als das so eben Mitgetheilte ist bezüglich der damals von Dulong dargelegten Ansichten über die Constitution der Säuren und der Salze aus dem kurzen Auszuge nicht zu ersehen, welcher über seine Untersuchung und die daran geknüpften Erörterungen veröffentlicht worden ist*), und was hier mehr angedeutet als klar berichtet ist, findet auch nur wenig Erläuterung durch die Angaben Solcher, welche mit Dulong's Abhandlung vollständiger bekannt in der nächsten Zeit auf die darin aufgestellten Lehren Bezug nahmen: z. B. durch Ampère's**) Anerkennung, Dulong habe ersehen lassen, daß die Oxalsäure aus Kohlen-

*) Mémoires de la classe des sciences mathématiques et physiques de l'Institut de France, Années 1813—1815, Histoire, p. CXCVIII. Auf weitere Erörterungen ging auch Dulong 1816 nicht ein, als er bei der Mittheilung der Resultate seiner Untersuchungen über die Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff die Frage aufwarf aber unentschieden ließ, ob man die unterphosphorige Säure als eine binäre Verbindung betrachten solle oder als eine ternäre, aus Sauerstoff, Wasserstoff und Phosphor bestehende, welche eine neue Art Wasserstoffsäure sei.

**) Annales de chimie et de physique, T. I, p. 298.

säure und Wasserstoff bestehe und zu den wasserfreien Salzen dieser deßhalb als acide hydrocarbonique benannten Säure Kohlensäure und Metall eben so vereinigt seien, wie Cyan oder Chlor u. a. und Metall in den wasserfreien Salzen der Blausäure, Chlorwasserstoffsäure u. a., oder durch Gay-Lussac's sogleich anzuführende Aeußerung über Dulong's Anschauungsweise in Betreff einiger Säuren.

Welch ein Gegensatz in jenen Ansichten Davy's darüber, wie weit Schlußfolgerungen aus Analogien Berechtigung haben und Lehrsätze als durch die letzteren bewiesen zu betrachten seien, und dem Lossagen von herkömmlichen Vorstellungen bezüglich der Constitution der Körper, wie wir dieses bei Dulong finden, zu den von Berzelius zu derselben Zeit (vgl. S. 479 f.) vertretenen Ansichten, nach welchen die Berücksichtigung der Analogien das vorzugsweise Maßgebende für die Gestaltung des chemischen Systemes sein und das neu Gefundene dem früher für wahr Gehaltenen entsprechend so lange nur irgend möglich gedeutet werden sollte. Aber auch solche Chemiker, welche in der Anwendung dieser Grundsätze nicht so weit gingen, als Dies Berzelius damals that, und eine Abweichung von der Lavoisier'schen Lehre über die Zusammensetzung der Säuren und der Salze für einzelne Fälle als gerechtfertigt anerkannten, glaubten für andere, wo diese Lehre ihnen noch als haltbar erschien, sich gegen solche Neuerungen der Auffassung, wie die von Davy und Dulong angeregten, aussprechen zu sollen. Gegen die beiden letztgenannten Forscher erklärte sich Gay-Lussac 1816 in einer Abhandlung über die von dem Jod und dem Chlor gebildeten Verbindungen*). Wenn Davy die Chlorsäure, wie dieselbe in wässeriger Lösung enthalten sei, als eine den Salzen derselben analoge Verbindung betrachte, welche ihre Eigenschaft als Säure dem chemisch gebundenen Wasserstoff verdanke, so könne er, Gay-Lussac, mit Recht sagen, daß diese Betrachtungsweise eine ganz systematische sei; aber weitere Ein-

*) **Annales de chimie et de physique, T. I, p. 157.**

wendungen habe er gegen dieselbe noch zu machen. Habe man auch für die eigentlichen Wasserstoffsäuren dem Wasserstoff einen Einfluß auf die sauren Eigenschaften derselben zuzugestehen, so sei doch die Existenz von Sauerstoffsäuren dadurch nicht unwahrscheinlicher geworden. Wenn Davy annehme, daß die sauren Eigenschaften der Chlorsäure auf dem Wasserstoffgehalte derselben beruhen: weßhalb nicht auch diese Annahme auf die Schwefelsäure und die Salpetersäure ausdehnen, welche gleichfalls noch nicht in wasserfreiem Zustand erhalten worden seien? Allerdings habe Dulong in einer kurz vorher gemachten Mittheilung diese Säuren als Arten von Wasserstoffsäuren betrachtet, aber dieser Ansicht sei nicht zuzustimmen. Bei der Vereinigung des Ammoniaks mit Chlorwasserstoffgas oder mit der wässerigen Lösung desselben erhalte man dasselbe Product, und das Wasser scheide sich aus; lasse man in ähnlicher Weise möglichst concentrirte Lösungen der Chlorsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure in Verbindung gehen, so scheide sich ebenso das mit jeder Säure vereinigt gewesene Wasser aus und die resultirenden Salze enthalten nicht mehr den Wasserstoff, welcher nach Dulong's Meinung die Ursache der Acidität jener Körper gewesen sei; also müßten die Verbindungen des Sauerstoffs mit Chlor, Schwefel oder Stickstoff in dem chlorsauren, schwefelsauren und salpetersauren Ammoniak, welche der des Wasserstoffs mit Chlor in dem chlorwasserstoffsauren Ammoniak entsprechen, Arten von Wasserstoffsäuren sein, und eine solche Meinung lasse sich doch offenbar nicht aufrecht halten.

Als man den dieser Deduction zu Grunde liegenden Irrthum erkannte: die Voraussetzung, daß die sauerstoffhaltigen Ammoniaksalze sich — abgesehen von etwa vorhandenem Krystallwasser — aus wasserfreier Säure und wasserfreiem Ammoniak zusammensetzen, da war kaum mehr die Rede davon, in wiefern denn jetzt die von Davy und von Dulong angeregten Zweifel bezüglich der herkömmlichen Vorstellung über die Constitution der sauerstoffhaltigen Salze sich als wahrscheinlicher geworden herausstellen. Sehr selten findet man in dem dritten Decennium

Zu einer Zeit, in welcher über die Zusammensetzung der Körper, namentlich was die einfachsten in ihnen enthaltenen Substanzen betrifft, so viel Irriges gelehrt und geglaubt wurde, kam für eine gewisse Abtheilung der zahlreichen damals als Salze benannten Körper: für die neutralen oder salzigen Salze eine dann lange festgehaltene Ansicht in Aufnahme: Bestimmter, als Dies je vorher geschehen, lehrte G. F. Rouelle 1744, daß allen zu dieser Abtheilung chemischer Verbindungen zuzurechnenden Körpern Zusammensetzung aus einer Säure und einem zweiten, die sauren Eigenschaften der Säure abstumpfenden Bestandtheile zukomme. Als bei der durch Lavoisier bewirkten Reform der Chemie die Lehre von der Zusammensetzung der Körper so vielfach umgestaltet wurde, blieb die die eigentlichen Salze betreffende stehen; die bereits bezüglich der binären Zusammensetzung dieser Verbindungen erworbene Erkenntniß suchte Lavoisier noch um eine Stufe weiter zu bringen (vgl. S. 86, Anmerk.), und für den einen der beiden Bestandtheile aller Salze: für die Säuren ergab sich ihm durchweg binäre Zusammenfügung, aus einem Radical und aus Sauerstoff, und Dasselbe für die Base mindestens bei den Salzen der damals bekannten Metalle. Welche Bestätigung und Erweiterung dieser Lehre in dem ersten Decennium unseres Jahrhunderts zu Theil zu werden schien, wurde in dem Vorhergehenden (vgl. S. 458) besprochen. Die binäre Zusammensetzung der Säuren ließ Lavoisier stark hervortreten: daß sie alle aus Sauerstoff einerseits, aus einem Radical der Säure andererseits bestehen, und wo dieses Radical zusammengesetzt war, bestand es wiederum meistens aus zwei Elementen (Kohlenstoff und Wasserstoff). Die Existenz von Säureradicalen, welche aus mehr als zwei Elementen bestehen, war allerdings von Lavoisier auch nicht übersehen worden; Anhaltspunkte dafür, sich bezüglich der Gliederung der Elemente in ihnen auszusprechen, lagen jedoch damals noch nicht vor, und auf die Betrachtung des Baues so complicirter Verbindungen näher einzugehen, war auch damals kein Anlaß gegeben, wo die Fest-

stellung neuer Ansichten für die einfacher zusammengesetzten das nächste Ziel der Bestrebungen sein mußte, dessen Erreichung noch so viele Schwierigkeiten bot. Bei der Ausarbeitung des Lavoisier'schen Systemes trat, als beachtet wurde daß die meisten Säuren im freien Zustande nur mit Wasser verbunden zu erhalten seien, die binäre Zusammenfügung der Säurehydrate hervor. Für Verbindungen, welche eine größere Zahl von Elementen einschließen, ergab sich danach, von welchen Vorstellungen man ausging und wie man bereits erworbener Erkenntniß der Zusammensetzung neue hinzuzufügen suchte, immer, daß ihr Bau ein binärer sei, ähnlich wie der der zahlreichen, aus der Vereinigung von zwei Elementen resultirenden Verbindungen. Aber auch bei der Abänderung der Lavoisier'schen Lehre über die Zusammensetzung der Säuren und der Salze blieb die Auffassung, die zu diesen Classen von Körpern gehörigen sauerstofffreien Verbindungen seien binär gegliederte. Dem Chlor und dem Jod als dem Sauerstoff analogen Elementen, dann dem Cyan als einem jenen einfachen Körpern vergleichbaren zusammengesetzten stand in solchen Säuren der Wasserstoff, in solchen Salzen das Metall als der zweite Bestandtheil zur Seite. Und selbst in Dulong's Ansichten, so weit wir von ihnen Kenntniß haben, blieb die Annahme der binären Structur intact, so fern auch hier dem Wasserstoff in Säuren und s. g. Säurehydraten, dem Metall in Salzen alles damit Vereinigte als den zweiten Bestandtheil bildend gegenüber gestellt wurde. Es bedarf nicht noch weiterer Ausführung, um klar sein zu lassen, wie die Vorstellung, jede Verbindung setze sich zunächst aus zwei Bestandtheilen zusammen, als eine dem Entwicklungsgang der Chemie ganz entsprechende in sie gekommen und in ihr zu einer fest eingebürgerten geworden war, deren Geltung auch Davy's oben (S. 488) berührte, ohnehin nicht weiter ausgeführte Aeußerungen: gewisse, von allen Anderen als binäre betrachtete Verbindungen seien richtiger als ternäre zu betrachten, nicht mindern konnten.

Die Auffassung, daß alle Verbindungen binäre seien, fand

einen Ausdruck und dann für Viele eine Stütze in der electrochemischen Theorie.

S. 432 f. wurde daran erinnert, wie bereits in dem letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts Wahrnehmungen darüber gemacht waren, daß die Electricität chemische Verbindungen zu zersetzen vermag. Andererseits lagen frühe schon Angaben vor über das Freiwerden von Electricität bei chemischen Processen: so die 1781 (vgl. S. 196) von Lavoisier und Laplace gemachten über das Auftreten freier Electricität bei dem Lösen von Metallen in Säuren, bei dem Zersetzen von kohlensaurem Kalk mittelst Schwefelsäure, bei der Verbrennung von Kohlen an der Luft. Solche Wahrnehmungen und Angaben bereiteten die Chemiker für die Aufstellung und die Annahme von Ansichten vor, welche eine — schon vorher, aber in vagester Weise vermuthete — enge Beziehung zwischen der chemischen Verwandtschaft und der Electricität zum Gegenstande hatten. Von besonderem Einflusse hierauf wurden aber noch die Resultate, zu welchen Volta bei seinen Untersuchungen über die Art der Electricitätserregung kam, für deren Erkenntniß eine von Galvani 1790 gemachte Beobachtung Anlaß gegeben hatte: namentlich was Volta von 1796 an über die Erregung von Electricität durch die Berührung ungleichartiger Körper: verschiedener Metalle oder Metalle und Flüssigkeiten, angab, und die Beobachtungen über die eigenthümliche Art der Ausscheidung der Bestandtheile solcher Verbindungen, welche der zersetzenden Einwirkung der, durch Volta 1799 entdeckten und 1800 bekannt gewordenen s. g. galvanischen Säule unterliegen. — Von den Arbeiten, welche dazu beitrugen, daß die Verwandtschaftserscheinungen als Wirkungen der Electricität anerkannt wurden, bespreche ich wiederum nur die vorzugsweise wichtig gewordenen.

Als Berzelius und Hisinger 1803 (vgl. S. 433) ihre „Versuche, betreffend die Wirkung der electrischen Säule auf Salze und auf einige von ihren Basen"*) beschrieben, zogen sie

*) Gehlen's Neues allgemeines Journal der Chemie, Bd. I, S. 114.

u. a. auch die nachstehende Schlußfolgerung: die Verbindungen werden durch Electricität in der Art zerlegt, daß Sauerstoff, Säuren und oxydirte Körper sich zu dem positiven Pole, alle brennbaren Körper, Alkalien und Erden sich zu dem negativen Pole begeben; am Natürlichsten erscheine es, diese Art der Zerlegung durch Annahme, daß die Electricität für gewisse Stoffe eine Attraction und gegen andere eine Repulsion ausübe, zu erklären, aber auch diese Erklärung sei eine wenig genügende; nicht frei von erheblichen Einwürfen sei die Vorstellung, daß ein bestimmter Bestandtheil des Wassers durch Eine Electricität gebunden und dann dem entsprechenden Polende zugeführt werde.

Zu bestimmteren Vorstellungen kam H. Davy, dessen electrochemische Arbeiten von 1806 an die Aufmerksamkeit der Chemiker rege machten und den von ihm über die Beziehungen der Electricität zu der chemischen Verwandtschaft geäußerten Ansichten Beachtung sicherten. Zunächst in seiner, 1807 in weiterem Kreise bekannt gewordenen Abhandlung über einige chemische Wirkungen der Electricität*). Davy hatte gleichfalls die zersetzende Einwirkung des electrischen Stromes auf Verbindungen gefunden, die in Wasser gelöst oder, wenn auch nur wenig in dieser Flüssigkeit löslich, damit in Berührung sind, und die Ausscheidung der frei gewordenen Bestandtheile an den entgegengesetzten Polenden der galvanischen Säule; bezüglich seiner Erklärung solcher electrochemischer Zersetzung genügt es, ohne daß ich auf die Einzelnheiten der ersteren hier einzugehen brauchte, Das hervorzuheben, daß er mit Bestimmtheit aussprach, gewisse Bestandtheile der zersetzbaren Verbindungen — der Sauerstoff des Wassers, die Säure in Salzen — werden von dem negativen Polende abgestoßen und von dem positiven angezogen, während andere — der Wasserstoff des Wassers, die Base in Salzen — von dem positiven Polende abgestoßen und von dem negativen angezogen werden. Davy brachte Dies in Zusammen-

*) Gelesen vor der R. Gesellschaft zu London im November 1806; Philosophical Transactions f. 1807, p. 1.

hang damit, wie bei Berührung eines Metalles einerseits mit alkalischer, andererseits mit saurer Flüssigkeit Electricitäts-erregung stattfinde; der Säure komme negativ-, dem Alkali positiv-electrische Energie zu, und jeder mit einer gewissen electrischen Energie begabte Körper folge bezüglich der Abstoßung durch gleichnamig und der Anziehung durch ungleichnamig electrisirte Oberflächen den gewöhnlichen Gesetzen der Electricitäts-lehre. Der entgegengesetzte electrische Charakter der Säuren und der Basen zeige sich weiter darin, daß bei Berührung eines Metalles mit trockenen Säuren (Oxalsäure, Borsäure o. a.) diese negativ-, bei Berührung des Metalles mit trockenen Basen (Kalk, Strontian u. a.) diese positiv-electrisch werden; was hierdurch indirect ergeben werde: daß die Säuren und die al-kalischen Basen entgegengesetzte electrische Energie besitzen, habe directe Bestätigung gefunden, sofern nach der Berührung von Aetzkalk mit krystallisirter Oxalsäure der erstere sich positiv-, die letztere sich negativ-electrisch zeige. Auch für die Bestandtheile des Wassers habe man einen solchen electrischen Gegensatz an-zunehmen: daß dem Sauerstoff negativ-, dem Wasserstoff positiv-electrische Energie zukomme. Zu der Betrachtung der Bezieh-ungen zwischen den electrischen Energien der Körper und den chemischen Verwandtschaften derselben übergehend hob Davy zunächst hervor, daß die chemische Anziehung zwischen zwei Kör-pern aufgehoben werden könne, indem man dem einen künstlich den electrischen Zustand des anderen mittheile (daß Zink z. B. als negatives Polende sich in der die Kette schließenden Flüssig-keit nicht mit dem electronegativen Sauerstoff verbinde), oder daß die chemische Anziehung umgekehrt vergrößert (Silber z. B. als positives Polende zur Vereinigung mit Sauerstoff befähigt) werden könne. Ferner, daß alle diejenigen Substanzen, welche sich chemisch verbinden können, sich gegen einander entgegengesetzt electrisch verhalten, und schon hiernach bei vollkommener Beweg-lichkeit ihrer Theilchen sie sich unter einander anziehen müßten. Wenn auch zur Zeit über die entferntere Ursache der electrischen Energie oder der Erregung der entgegengesetzten Electricitäten

durch Contact verschiedener Körper sich nicht einmal Etwas vermuthen lasse, so sei doch die Beziehung der electrischen Energie zu der chemischen Verwandtschaft genügend klar; und die Frage wird aufgeworfen, ob die erstere nicht mit der letzteren identisch und eine wesentliche Eigenschaft der Materie sein möge. Wie mit den entgegengesetzten Electricitäten beladene Körper, welche sich anziehen und nach der Trennung noch die ursprünglichen Beladungen zeigen, verhalten sich die in chemische Verbindung eingehenden Körper. Zwei Körper, deren Theilchen sich in den entgegengesetzten electrischen Zuständen befänden: so zwar, daß die der electrischen Spannung entsprechende Anziehung der ungleichartigen Theilchen größer sei als der Zusammenhalt der gleichartigen, müßten sich mit einander verbinden, mit mehr oder weniger Kraft je nachdem sich die electrischen Energien mehr oder weniger ausgleichen; und die Abänderung der Eigenschaften würde Dem entsprechend sein. Ungleicher Grad der electrischen Energie zweier Körper, derselben dritten Substanz von entgegengesetzter Energie gegenüber, würde den ersteren verschiedene Anziehungskraft zu der letzteren verleihen, und es ließe sich hiernach erklären, weßhalb von den ersteren Körpern der mit der schwächeren Energie aus seiner Verbindung mit der letzteren Substanz ausgeschieden und weggestoßen würde. Wie die Wärme die Bildung einer chemischen Verbindung einleitet, würde sich nach diesen Ansichten leicht erklären lassen: sie wäre nicht nur als die freie Bewegung der Theilchen befördernd zu betrachten, sondern auch als die electrischen Energien der Körper steigernd; bei gewöhnlicher Temperatur sei die electrische Spannung zwischen sich berührendem Kupfer und Schwefel nur schwach, aber sie steigere sich bei dem Erhitzen, rasch zunehmend wenn die Temperatur dem Schmelzpunkte des Schwefels sich nähere, und etwas oberhalb dieses Punktes würde Verbindung unter Freiwerden von Wärme und Licht eintreten. So habe man sich auch das Zustandekommen der Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser bei erhöhter Temperatur, so das Zustandekommen aller Verbrennungserscheinungen zu denken. Verbind-

ungen, in welchen die Verwandtschaften der Bestandtheile ganz ausgeglichen seien, verhalten sich auch electrisch-neutral; Kupfer oder Zink werden durch Berührung mit neutralen Salzen gar nicht electrisch erregt, während alkalisch reagirende Salze ähnlich wie Basen, sauer reagirende ähnlich wie Säuren wirken. — In welcher Weise sich hier Davy noch dafür erklärte, daß Contactwirkungen, und nicht chemische, für die Hervorbringung der galvanischen Erscheinungen die primären seien, verfolge ich nicht weiter; auch nicht, wie er auf Grund seiner Versuche sich darüber aussprach, daß keineswegs bei rein chemischen Vorgängen (so wie Dies frühere Forscher angegeben hatten) Electricität frei werde, und daß Körper, welche in Berührung mit einander sich vor ihrer chemischen Vereinigung electrisch erregt zeigen, nach dem Eintreten der letzteren freie Electricität nicht mehr wahrnehmen lassen.

An solchen Vorstellungen über das Wesen der electrochemischen Zersetzung, der chemischen Vereinigung und der verschiedenen electrischen Zustände der der Verbindung unter einander fähigen Körper hielt H. Davy dann fest. — So z. B. in seiner berühmten Abhandlung über einige neue Erscheinungen chemischer Veränderung, welche durch Electricität bewirkt wird, und namentlich die Zersetzung der fixen Alkalien *). Für die Erklärung dieser Zersetzung hob er hervor, daß die in den fixen Alkalien enthaltenen Metalle so wie andere verbrennliche Substanzen durch positiv-electrische Oberflächen abgestoßen und durch negativ-electrische angezogen zu werden scheinen, während der Sauerstoff sich entgegengesetzt verhalte; der Sauerstoff, welchem von Natur negative, und die Alkalimetalle, welchen ebenso positive Energie zukomme, bleiben nicht in Verbindung, wenn einer dieser Körper in einen Zustand gebracht werde, welcher dem ihm von Natur zukommenden entgegengesetzt sei. Bei der Synthese der Alkalien hingegen kommen die natürlichen Energien

*) Gelesen vor der R. Gesellschaft zu London im November 1807; Philosophical Transactions f. 1808, p. 1.

durch Contact verschiedener Körper sich nicht einmal Etwas vermuthen lasse, so sei doch die Beziehung der electrischen Energie zu der chemischen Verwandtschaft genügend klar; und die Frage wird aufgeworfen, ob die erstere nicht mit der letzteren identisch und eine wesentliche Eigenschaft der Materie sein möge. Wie mit den entgegengesetzten Electricitäten beladene Körper, welche sich anziehen und nach der Trennung noch die ursprünglichen Beladungen zeigen, verhalten sich die in chemische Verbindung eingehenden Körper. Zwei Körper, deren Theilchen sich in den entgegengesetzten electrischen Zuständen befänden: so zwar, daß die der electrischen Spannung entsprechende Anziehung der ungleichartigen Theilchen größer sei als der Zusammenhalt der gleichartigen, müßten sich mit einander verbinden, mit mehr oder weniger Kraft je nachdem sich die electrischen Energien mehr oder weniger ausgleichen; und die Abänderung der Eigenschaften würde Dem entsprechend sein. Ungleicher Grad der electrischen Energie zweier Körper, derselben dritten Substanz von entgegengesetzter Energie gegenüber, würde den ersteren verschiedene Anziehungskraft zu der letzteren verleihen, und es ließe sich hiernach erklären, weßhalb von den ersteren Körpern der mit der schwächeren Energie aus seiner Verbindung mit der letzteren Substanz ausgeschieden und weggestoßen würde. Wie die Wärme die Bildung einer chemischen Verbindung einleitet, würde sich nach diesen Ansichten leicht erklären lassen: sie wäre nicht nur als die freie Bewegung der Theilchen befördernd zu betrachten, sondern auch als die electrischen Energien der Körper steigernd; bei gewöhnlicher Temperatur sei die electrische Spannung zwischen sich berührendem Kupfer und Schwefel nur schwach, aber sie steigere sich bei dem Erhitzen, rasch zunehmend wenn die Temperatur dem Schmelzpunkte des Schwefels sich nähere, und etwas oberhalb dieses Punktes würde Verbindung unter Freiwerden von Wärme und Licht eintreten. So habe man sich auch das Zustandekommen der Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser bei erhöhter Temperatur, so das Zustandekommen aller Verbrennungserscheinungen zu denken. Verbind-



oder Attractionen unter einander ins Gleichgewicht; bei geringerer Erregung dieser Energien bei gewöhnlicher Temperatur gehe die Verbindung langsam, bei Steigerung der Energien durch Hitze rasch und wie in anderen ähnlichen Fällen unter Feuererscheinung vor sich. — So in seinen 1812 veröffentlichten Elements of Chemical Philosophy. Electrische Effecte, sagte er hier*), werden durch dieselben Körper hervorgebracht, wenn diese als Massen wirken, welche chemische Erscheinungen hervorbringen, wenn die kleinsten Theilchen derselben auf einander einwirken; es sei deßhalb nicht unwahrscheinlich, daß die primäre Ursache jener Effecte und dieser Erscheinungen die nämliche sei, und daß dieselbe Anordnung der Materie, oder dieselben anziehenden Kräfte, welche Körper in die Beziehungen von positiv- und negativ-electrisch kommen lassen, d. h. welche machen, daß sie einander electrisch anziehen und anderen Körpern anziehende Kräfte mittheilen können, auch ihren Theilchen Anziehung zu einander und die Befähigung zu chemischer Verbindung verleihen können, wenn dieselben völlige Freiheit der Bewegung haben. Es spreche nicht wenig zu Gunsten dieser Hypothese, daß Wärme, und manchmal Wärme und Licht, aus der Aeußerung sowohl der electrisch- als der chemisch-anziehenden Kräfte resultiren, und daß man für Körper, welche in Berührung mit anderen in dem Verhältnisse von positiv-electrischen zu diesen stehen, das Vereinigungsvermögen dadurch steigern könne, daß man sie noch stärker positiv mache, während sich ihr Vereinigungsvermögen dadurch vernichten lasse, daß man sie in einen dem negativ-electrischen entsprechenden Zustand überführe.

Durch Davy wurde der Gedanke zu festerer Gestaltung gebracht, daß electrische und chemische Wirkungen auf derselben Kraft beruhen mögen, und an seine Arbeiten und Ansichten knüpfen alle die später aufgestellten Lehren an, nach welchen die chemischen Vorgänge nur die Aeußerungen electrischer Anziehungen sein sollen. Was in den S. 500 ff. besprochenen Arbeiten

*) H. Davy's Collected Works (London 1840), Vol. IV, p. 119.

Davy's über die entgegengesetzten electrischen Zustände von Körpern geäußert ist, welche chemische Verbindung unter einander eingehen, findet sich in den späteren electrochemischen Theorien in verschiedener Art weiterer Ausbildung wieder; und als Unterstützung dieser Theorien wird dann namentlich geltend gemacht, wie sich nach ihnen die Wärmeentwickelung und die Feuererscheinung bei dem Eintreten chemischer Verbindung genügend erklären lasse. Von solchen Theorien, welche mehr skizzirt oder vollständiger ausgearbeitet vorgebracht wurden, kann ich hier diejenigen nicht besprechen, welche keinen eingreifenden und länger dauernden Einfluß auf die Vorstellungen der Chemiker ausübten; selbst dann nicht, wenn für kürzere Zeit die Beachtung eine so lebhafte war, wie die, welche der von Oerstedt in seiner Ansicht der chemischen Naturgesetze, durch die neueren Entdeckungen gewonnen, (1812) aufgestellten zu Theil wurde. Aber über Berzelius' electrochemische Theorie, und wie sie sich entwickelte, habe ich etwas ausführlicher zu berichten. Vorauszuschicken habe ich jedoch einige Angaben darüber, wie man die Verbrennungserscheinungen gegen das Ende des vorigen und im Anfange dieses Jahrhunderts erklären zu können glaubte.

Lavoisier hatte das, solche Erscheinungen bedingende Freiwerden von Wärme als darauf beruhend betrachtet, daß die latente Wärme, durch welche das wägbare Substrat des Sauerstoffgases in den gasförmigen Zustand gebracht sei, bei dem Eingehen des Sauerstoffs in Verbindungen ganz oder theilweise ausgeschieden werde. Daß in dem Anfange dieses Jahrhunderts festgestellt und anerkannt war, auch bei Abwesenheit des Sauerstoffs können Verbrennungserscheinungen statthaben, wurde S. 303 erinnert; und schon damit war die Lavoisier'sche Erklärung dieser Erscheinungen nicht mehr haltbar, welche man außerdem bald auch für solche Fälle, in denen ein starrer Körper in Sauerstoffgas zu einer gasförmigen Verbindung verbrennt, als nicht genügend betrachtete. Eine andere Vorstellung über die Ursache der Wärmeentwickelung bei der chemischen Verbindung, welche schon 1778 von Crawford dargelegt und von

Vielen als eine ganz zureichende angesehen worden war: die Wärmecapacität der Verbindung sei dann kleiner als die Summe der Wärmecapacitäten der sich vereinigenden Substanzen, erwies sich gleichfalls als unrichtig, sobald die specifische Wärme zusammengesetzterer und einfacherer Körper etwas genauer ermittelt war. — Andererseits war bereits 1788 von Wilcke, dann wieder 1807 von Grotthuß die Ansicht angedeutet oder ausgesprochen worden, die Feuererscheinung beruhe auf der Ausgleichung der entgegengesetzten Electricitäten, deren eine der Sauerstoff, deren andere der verbrennende Körper gebunden halte. H. Davy's Arbeiten, welche S. 433 und 500 ff. besprochen wurden, ließen jetzt Beziehungen zwischen den electrischen und den chemischen Kräften klarer und bestimmter, als Dies bis dahin der Fall gewesen war, hervortreten und beachten. Davy selbst, welcher sich schon früher gegen die Annahme eines besonderen Wärmestoffes und dafür ausgesprochen hatte, daß die Wärmeerscheinungen auf Bewegung der kleinsten Theilchen der Körper zurückzuführen seien, erklärte 1812*) das Freiwerden von Wärme und Licht als wahrscheinlich ganz allgemein bei der Einwirkung solcher Substanzen, welchen sehr starke chemische Anziehungen oder verschiedene electrische Beziehungen zukommen, eintretend, wo eine intensive und heftige Bewegung den kleinsten Theilchen dieser Körper mitgetheilt werden könne.

Aber es war ganz hauptsächlich Berzelius, welcher die Ansicht fast allgemein anerkannt werden ließ, daß die Verbrennung und die Bildung eigentlicher chemischer Verbindungen überhaupt wesentlich auf der Ausgleichung der entgegengesetzten Electricitäten beruhe. — Er äußerte bereits 1811**) bei Besprechung der Verbrennung des Kupfers in Schwefeldampf, die Feuererscheinung möge auf einer electrochemischen Entladung beruhen. In demselben Jahre noch***) entwickelte er etwas

*) Elements of Chemical Philosophy (Collected Works, Vol. IV, p. 166).

**) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XXXVII, S. 280.

***) Daselbst, Bd. XXXVIII, S. 189.

eingehender die Ansicht, daß die Feuererscheinung bei der Verbrennung und die Wärmeentwickelung bei der Bildung chemischer Verbindungen überhaupt ganz dieselbe Ursache habe, wie die Feuererscheinung und die Wärmeentwickelung zwischen den Polenden einer mächtigen galvanischen Batterie. Nach den Kenntnissen, die man bereits über die Electricität als ein chemisches Agens besitze, lasse sich nicht mehr ein chemischer Vorgang denken, der nicht auch zugleich ein electrischer sei; Davy habe gezeigt, daß zwei, mit Verwandtschaft zu einander begabte Körper bei der Berührung, d. h. unmittelbar vor der Verbindung entgegengesetzte Electricitäten zeigen, und zwar um so deutlicher, je größer die gegenseitige Verwandtschaft zwischen jenen Körpern sei; Dies, und was man über die electrochemischen Zerlegungen kenne, gebe den klarsten Beweis dafür ab, daß jede Verbindungs- oder Zersetzungserscheinung ein electrochemischer Vorgang sein müsse. Darüber aber wisse man Nichts, was die Electricität sei, wie sie den Körpern innewohne und das chemische Verhalten derselben bestimme; und durch die Speculationen von Männern, welche ohne hinreichende experimentale Kenntniß mit großer Bestimmtheit darüber urtheilen, werde man vielleicht mehr irre geführt als aufgeklärt.

Solchen Körpern, welche der chemischen Vereinigung unter einander fähig sind, kommen nach dieser Auffassung, mindestens vor dem Eintreten der Verbindung, entgegengesetzte electrische Eigenschaften zu. Welche Körper sollen nun als mit positiver, welche als mit negativer Electricität beladen angesehen werden? Wenn Berzelius 1803 (vgl. S. 499 f.) die zersetzenden Wirkungen der Electricität als möglicherweise auf einer Attraction der letzteren für gewisse Stoffe, einer Repulsion für andere beruhend betrachtet hatte, so war doch damals von ihm Nichts darüber gesagt worden, welche Körper man als in einer bestimmten Beziehung zu der einen, welche als in solcher Beziehung zu der anderen Electricität stehend anzusehen habe. Weiter entwickelt waren hierüber die Ansichten, welche H. Davy von 1806 an darlegte; ich habe S. 500 ff. darüber berichtet, wie

und auf welche Gründe hin er einzelnen Körpern — dem Sauerstoff und den Säuren z. B. — negativ-, anderen — dem Wasserstoff und den Basen z. B. — positiv-electrische Energie als zukommend betrachtete. Aber eine entgegengesetzte Vorstellung hierüber hielt Berzelius dann während mehrerer Jahre für zulässig oder selbst für wahrscheinlicher, indem er da den electrischen Charakter jedes der Bestandtheile solcher Verbindungen, die durch den galvanischen Strom zersetzbar sind, als übereinstimmend mit dem des Poles ansah, an welchem der betreffende Bestandtheil bei solcher Zersetzung frei wird. So z. B. in einer der frühesten Mittheilungen über seine, die Regelmäßigkeiten in der quantitativen Zusammensetzung von Verbindungen betreffenden Forschungen, als er — 1810*) — ankündigte: wenn zwei oxydirte Körper, z. B. eine Säure und eine Base, neutrale Verbindungen eingehen können, so enthalte derjenige der beiden Körper, welcher sich in der galvanischen Kette nach dem positiven Pole begebe, entweder 2- oder 3-, 4-, 5-, 6- . . . mal so viel Sauerstoff, als der andere Körper, welcher nach dem negativen Pole hinstrebe; Berzelius nannte damals die Körper, welche an dem positiven resp. negativen Pol ausgeschieden werden, positive resp. negative, Dem entgegen, wie Davy den electrischen Zustand der Körper, auch je nach der Ausscheidung derselben an dem einen oder dem anderen Polende, aufgefaßt hatte, wonach die am positiven Pole frei werdenden Körper als negative u. s. w. zu bezeichnen wären. Wenn Berzelius es 1811**) als noch unentschieden ansah, ob die letztere oder die erstere Bezeichnung die richtigere sei, behielt er doch damals und in den folgenden Jahren die von ihm 1810 angewendete bei: so 1811 in seinem Versuch einer chemischen Nomenclatur***) und

*) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XXXVII, S. 217.

**) Daselbst, Bd. XXXVIII, S. 178.

***) Journal de physique, T. LXXIII, p. 257, wo er electropositive Körper als diejenigen definirt, welche bei der electrochemischen Zersetzung ihrer Verbindungen sich am positiven Polende ausscheiden, und electronegative Körper entsprechend. Allerdings läßt er auch hier, p. 277 ss.,

in demselben Jahr*) und in dem folgenden**) in den Fortsetzungen seiner Untersuchungen über die bestimmten und einfachen Verhältnisse, nach welchen die Bestandtheile der unorganischen Natur mit einander verbunden sind; und 1812***) meinte er noch, wenn man die an dem positiven Pole sich ausscheidenden Körper positive nenne, obgleich sie bei Berührung mit anderen negative Electricität zeigen, so entspreche Dies ganz Dem, daß man den dem Nordende der Magnetnadel einwohnenden Magnetismus Nord-Magnetismus nenne, obgleich derselbe dem in dem Nordpol der Erde enthaltenen entgegengesetzt sei. Erst 1813†) vertauschte Berzelius die von ihm bis dahin gebrauchte Bezeichnungsweise, welche Körper electropositive und welche electronegative zu nennen seien, mit der von Davy eingeführten, und in Uebereinstimmung mit der letzteren drückte er sich dann immer so aus, wie uns Dies jetzt noch bei der Unterscheidung s. g. positiver und negativer Bestandtheile von Verbindungen geläufig ist.

Berzelius veröffentlichte 1812††) einen Aufsatz zur Rechtfertigung der Ansichten, auf welchen die systematische Aufstellung der Körper in seinem Versuch einer chemischen Nomenclatur beruhte, und hier handelte er zunächst von den Beziehungen zwischen der Electricität und der Verwandtschaft und gab er an, was er selbst als Grundzüge einer electrochemischen Theorie ankündigte. Das schon früher (vgl. S. 506 f.) dafür Vorgebrachte, daß chemische Vorgänge wesentlich electrische seien und daß chemische Verbindung auf der Ausgleichung der den

---

wo er seine Anschauungsweise rechtfertigt aber auch die Möglichkeit, daß die Bezeichnungen umzutauschen seien wie Dies von den Meisten geschehe, anerkennt, es dahingestellt, was das Richtige sei.

*) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XXXVIII, namentlich S. 189 ff.

**) Daselbst, Bd. XL, wo z. B. S. 330 der Sauerstoff der einzige absolut electropositive Körper in der ganzen Natur genannt wird.

***) Schweigger's Journal für Chemie und Physik, Bd. VI, S. 128.

†) Vgl. Berzelius' Bemerkung in Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XLVIII, S. 336 f. (1814).

††) Schweigger's Journal für Chemie und Physik, Bd. VI, S. 119.

zusammentretenden Substanzen zukommenden Electricitäten beruhe, chemische Zersetzung von dem Wiederzutreten dieser Electricitäten an die frei werdenden Substanzen begleitet sei, findet sich hier wieder und erweitert dargelegt; hervorgehoben wurde, daß derselbe Körper (Schwefel z. B.) sich gegen Einen Körper (Sauerstoff) electropositiv (ich brauche die von Berzelius selbst später angenommene Bezeichnungsweise), gegen andere (Metalle) electronegativ verhalten könne; begründet wurde die Anordnung der verschiedenen Elemente in Gruppen, je nach dem Verhalten der ersteren und ihrer Sauerstoffverbindungen zu dem Sauerstoff, welcher als der absolut negativ-electrische Körper betrachtet wurde, und unter einander. Auf die in dieser Abhandlung enthaltenen Einzelnheiten gehe ich hier nicht ein, auch nicht auf das von Berzelius 1813*) Dargelegte, wo zur Charakterisirung des Unterschiedes zwischen einem Aggregate gleichartiger Atome und einer chemischen Verbindung ungleichartiger Atome hervorgehoben wurde, daß in dem letzteren Falle auf Grund der specifischen Polarität der heterogenen Atome bei der Vereinigung derselben eine electrische Entladung vor sich gehe, wie sie bei dem Zusammentreten homogener Atome nicht statthaben könne. Eben so wenig bespreche ich hier das Vorschreiten in dem Versuche, die Stellen der einzelnen Elemente in der electrochemischen Reihe zu ermitteln. Vielmehr gehe ich sogleich zu der Berichterstattung über, wie Berzelius 1818 die electrochemische Theorie in derjenigen Form aufstellte, in welcher diese Theorie so lange gegolten hat; vorher nur noch daran erinnernd, daß Schweigger von 1812 an die Ansicht entwickelte, die von ihm als die verschiedenen Arten wägbarer Materie zusammensetzend angenommenen krystallisch geformten Theilchen enthalten an ihren Polen die entgegengesetzten Electricitäten.

In dieser Form lehrte Berzelius die electrochemische Theorie in dem Werke kennen, dessen Wichtigkeit uns schon

*) Nicholson's Journal of Natural Philosophy etc., Vol. XXXIV, p. 154; vgl. Thomson's Annals of Philosophy, Vol. II, p. 446.

wiederholt zur Bezugnahme auf seinen Inhalt Veranlassung gegeben hat: in seinem Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über die chemischen Wirkungen der Electricität (vgl. S. 332 f.). Ausführlich zeigte er hier, daß die früher für die Entwickelung von Wärme bei chemischen Verbindungen und namentlich für die Feuererscheinung bei dem Verbrennen gegebenen Erklärungen (vgl. S. 505 f.) ungenügende sind; ausführlich legte er dar, was dafür spreche, daß diese Vorgänge auf der Ausgleichung der entgegengesetzten Electricitäten beruhen. — Für das kleinste Theilchen jedes Körpers nahm er jetzt an, daß es an entgegengesetzten Stellen die entgegengesetzten Electricitäten enthalte, doch im Allgemeinen nicht beide in gleicher Menge, sondern die positive oder die negative vorwaltend; und nach dem anzunehmenden Grade des Vorwaltens der einen oder der anderen Electricität wurden die Elemente in eine von dem Sauerstoff als electronegativstem bis zu dem Kalium als electropositivstem gehende Reihe gestellt. Aber zum Zwecke der Erklärung chemischer Vorgänge wurden außer dem Verhältnisse der entgegengesetzten Electricitäten an den Polen der Atome eines Elementes auch die Verhältnisse der Electricitätsmengen an den Polen der Atome verschiedener Elemente in Betracht gezogen und so, daß sie jenen Vorgängen entsprechen, angenommen: z. B. neben Dem, daß an einem Bleiatome die positive, an einem Schwefel- und mehr noch an einem Sauerstoffatome die negative Electricität überwiege, auch, daß dabei doch der positive Pol des Schwefelatomes eine größere Menge der negativen Electricität des Sauerstoffatomes zu neutralisiren vermöge, als der positive Pol des Bleiatomes; und weiter noch wurde vorausgesetzt, daß die Mengen der in gewissem Verhältniß an den Polen des Atomes eines Elementes vorhandenen Electricitäten mit der Temperatur sich ändernde seien. — Wie für die Elemente wurden auch für die Verbindungen ganz bestimmte electrochemische Verhältnisse: Vorherrschen Einer Electricität an einer Stelle des zusammengesetzten Atomes u. s. w., angenommen. Mit welcher Art des Verhaltens (ob als Säure oder als Base z. B.)

und mit welcher Verwandtschaftskraft die Verbindungen ausgestattet seien, wurde als dadurch bedingt betrachtet, welche Electricitäten an den kleinsten Theilchen vorherrschend und welche Mengen von Electricität an denselben noch unausgeglichen seien. Wenn Zirkonerde, Chromoxyd u. a. nach dem Glühen eine viel geringere Befähigung zur Vereinigung mit Säuren zeigen, als vor dem Glühen, so weise Dies darauf hin, daß die Elemente jener Oxyde sich nach verschiedenen Graden der Innigkeit, d. i. mit vollständigerer oder weniger vollständiger Ausgleichung der entgegengesetzten Electricitäten zu verbinden vermögen. Bei der Zersetzung von Verbindungen müssen die zur Ausscheidung gebrachten Bestandtheile die ihnen für den freien Zustand derselben zukommenden Electricitäten wieder annehmen: sie erhalten sie zugeführt bei electrochemischen Zersetzungen, wo die auf die Verbindungen einwirkenden Electricitäten dann nicht mehr wahrnehmbar sind, oder in der Art, daß ein zersetzender Körper von seiner vorwaltenden Electricität an den frei werdenden abgiebt, oder bei der zersetzenden Einwirkung der Wärme. — Seien diese Vermuthungen über die Beziehungen der Körper zu der Electricität richtig, so sei Das, was man chemische Verwandtschaft nenne, mit allen seinen Abänderungen nichts Anderes, als die Wirkung der electrischen Polarität der kleinsten Theilchen der Körper, und die Electricität die erste Ursache aller chemischen Wirkungen; und verschiedene Verwandtschaftsgrade seien lediglich verschiedene Intensitäten der electrochemischen Polarisation. Aber von den eigentlichen chemischen Verbindungen seien die Auflösungen wesentlich verschieden, sofern bei den letzteren electrochemische Neutralisation nicht statthabe, und die Bildung jener Verbindungen und die der Auflösungen seien keineswegs etwa nur als verschiedene Grade eines und desselben Vorganges zu betrachten; die Auflösung beruhe wahrscheinlich auf einer specifischen Verwandtschaft zwischen dem Lösungsmittel und dem aufzulösenden Körper.

So war die Theorie beschaffen, aus welcher Berzelius in dem jetzt besprochenen Werke namentlich auch Das mit Sicher-

heit folgern zu können glaubte, daß jede chemische Verbindung, und jeder ihrer Bestandtheile in dem Falle daß er noch zusammengesetzt sei, binäre Gliederung haben müsse. Daraus, daß alle chemischen Vereinigungen auf der Ausgleichung positiver und negativer Electricität beruhen, ergebe sich — sofern es keine dritte Electricität gebe —, daß jede Verbindung, wie viele Elemente sie auch in sich enthalte, aus einem electropositiven und einem electronegativen Bestandtheile zusammengesetzt sein müsse. Was schon vorher für die Verbindungen angenommen worden war (vgl. S. 496 ff.): daß sie binär gegliederte Zusammensetzung haben, erhielt jetzt eine theoretische Unterstützung, und Etwas wie ein Beweis dafür wurde gegeben, daß eine andere Art des Zusammengesetztseins unmöglich existiren könne; es wurde zu einer Lehre, an welcher als einer fundamentalen Berzelius unverbrüchlich festhielt.

Bei der Aufstellung der electrochemischen Theorie schien Berzelius kaum daran zu glauben, daß ihr, so wie er sie gab, während längerer Zeit in der Wissenschaft Geltung zukommen werde. Er habe, sagte er in der Einleitung zu seiner Schrift über die Theorie der chemischen Proportionen, den Versuch gemacht, das Phänomen des Feuers von demselben Princip abzuleiten, wodurch es bei der electrischen Entzündung und bei dem Blitze hervorgebracht werde; er habe an die Stelle nicht mehr ausreichender Hypothesen eine andere gesetzt, die für jetzt mit den erlangten Erfahrungen übereinstimme, vielleicht aber in Kurzem mit einer erweiterten Erfahrung nicht mehr im Einklange stehen und dann das Schicksal der ersteren haben werde. — Diese electrochemische Theorie erhielt sich indessen länger; über zwanzig Jahre war sie die von weitaus den Meisten angenommene. Sie war unter Beachtung Dessen, was damals an experimentaler Erkenntniß erlangt war, so ausgedacht, daß sie sich mit allem Diesem in Uebereinstimmung fand; den damals bekannten chemischen Thatsachen entsprach sie um so besser, als sie wesentlich aus diesen Thatsachen abgeleitet war und gerade deßhalb für sie mehr einen als passend betrachteten Ausdruck

als eine eigentliche Erklärung gewährte. Für allgemeinere Angaben, bezüglich des ähnlichen oder unähnlichen Verhaltens von Körpern u. a., bot sie Bezeichnungen, welche für die Chemiker bequem waren, sobald sie überall in demselben Sinn angewendet und verstanden wurden, und welche um Dessen willen jetzt noch gebraucht werden. Gehalten durch Berzelius' wohlbegründete Autorität, von ihm angewendet in den Schriften, welche den Anfänger in gründlichere Bekanntschaft mit unserer Wissenschaft einführten und dem Vorgeschrittenen so oft wichtige neue Untersuchungen zur Kenntniß brachten, gewann diese Theorie rasch Boden und erhielt sie ihn sich längere Zeit. Darüber, wie Dies der Fall war, legen fast alle chemische Publicationen aus dem dritten und vierten Decennium unseres Jahrhunderts Zeugniß ab. Ich will hier nur daran erinnern, wie der Chemiker, welcher später an der Bekämpfung der electrochemischen Theorie so großen Antheil hatte: wie Dumas 1828 in dem I. Bande seines Lehrbuches der angewandten Chemie Berzelius' electrochemischer Theorie gedachte: die Einfachheit dieser Betrachtungsweise verdiene alle Aufmerksamkeit, namentlich wenn man bedenke, daß sie seit ihrer Aufstellung den Beifall aller Chemiker Europa's erhalten habe; und darauf, wie derselbe Forscher sich noch einige Jahre später als Anhänger dieser Theorie bekannte, habe ich in dem Abschnitte zurückzukommen, in welchem ich über die Entwickelung der organischen Chemie berichten werde. Der Einfluß des Beharrungsvermögens, welches für einmal recipirte Vorstellungen sich immer geltend macht, übte dann auch seine Wirkung für die Beibehaltung der Berzelius'schen electrochemischen Theorie aus; namentlich als Thatsachen bekannt wurden, welche zu dieser Theorie nicht mehr stimmten. Bei Berzelius erwies sich als zutreffend, was er selbst bei der Aufstellung dieser Theorie darüber gesagt hatte (vgl. S. 314), wie die Gewohnheit von der Richtigkeit einer Ansicht überzeugt sein, die Schwächen derselben nicht erkennen und die Gegenbeweise nicht würdigen lasse.

Bis gegen die Mitte des vierten Decenniums unseres Jahr-

hunderts waren auf dem Gebiete der Physik, wie sich auch die Electricitätslehre anders gestaltet hatte, doch kaum solche Thatsachen allgemein anerkannt, welche zu der Verwerfung der electrochemischen Theorie Berzelius' Veranlassung gegeben hätten. Auf dem Gebiete der Chemie waren vorzugsweise solche neue Thatsachen gefunden worden, die den schon früher bekannten in gewissem Grade analog waren und deßhalb die Anwendbarkeit jener Theorie eher erweitert als beschränkt erscheinen ließen; was von neueren, bisher von ihm bestrittenen Betrachtungsweisen durch Berzelius nach 1818 anerkannt wurde, ließ sich gleichfalls ungezwungen mit den Grundgedanken der electrochemischen Theorie in Uebereinstimmung bringen; über Einzelnes, was zu ihr weniger gut stimmte, ging man hinaus und beruhigte sich, wo nöthig, dabei, daß bei einer gründlichen Revision der electrochemischen Theorie — welche immerfort dem früheren, 1818 durch Berzelius versuchten Entwurfe derselben entsprechend gelehrt wurde — die Haupttheile derselben stehen bleiben, untergeordnete Punkte in einer den Fortschritten des Wissens genügenden Weise sich verbessern lassen mögen. — So fest war das Vertrauen auf die Richtigkeit dieser Theorie allmälig geworden, daß es selbst durch die Erkenntniß widersprechender physikalischer Thatsachen nicht erheblich gestört wurde. Zu der electrochemischen Theorie, wie sie durch Berzelius aufgestellt war, und speciell zu der Lehre, daß bei den mit ungleichen Verwandtschaftsgrößen statthabenden Vereinigungen verschiedener Substanzen ungleich große Mengen der entgegengesetzten Electricitäten zur Ausgleichung kommen und diese den Substanzen bei dem Wiederfreiwerden restituirt werden müssen, — dazu paßte gar nicht die 1834 (vgl. S. 434 f.) bekannt gewordene Entdeckung Faraday's, daß dieselbe Menge strömender Electricität äquivalente Mengen verschiedener Verbindungen zersetzt, wenn gleich diese als mit sehr ungleichen Verwandtschaftsgrößen gebildet betrachtet werden. Wie Berzelius selbst diesen Widerspruch als einen erheblichen ansah, Das beweisen die, eigentlich doch die Richtigkeit der Faraday'schen Entdeckung anzweifelnden Be=

merkungen, welche er 1835 und 1836*) machte. Doch nur selten findet man nachher diesen Widerspruch hervorgehoben, in der Zeit, in welcher die ältere electrochemische Theorie ungeändert noch gelehrt und von Vielen noch an sie geglaubt wurde. — Aber gegen 1840 bereitete sich die Bestreitung der electrochemischen Ansichten von anderer Seite her vor: chemische Thatsachen wurden aufgefunden oder besser als früher beachtet, welche mehr und mehr als unverträglich damit erschienen, daß das Qualitative der Elemente, wie Dieses in der Angabe des electrochemischen Charakters derselben seinen Ausdruck finde, in solcher Weise bedingend sei für das chemische Verhalten der Verbindungen und den Antheil, welchen die Elemente an dem Aufbau derselben haben, wie Dies nach der electrochemischen Theorie angenommen wurde und nothwendig anzunehmen wäre. Immer zahlreicher und gewichtiger wurden die Zeugnisse, welche die experimentale Forschung auf dem chemischen Gebiete als gegen die Lehren der electrochemischen Theorie sprechend auffand und vorführte, und Berzelius' Autorität vermochte diese Theorie nicht mehr aufrecht zu erhalten, seines unablässigen Bestrebens ungeachtet, für die neuen Thatsachen eine doch mit den bisherigen Vorstellungen bis zu einem gewissen Grad in Einklang stehende Deutung zu finden.

So verlor diese Theorie den Einfluß, welchen sie während längerer Zeit auf die Auffassungen in unserer Wissenschaft ausgeübt hatte: einen Einfluß, welcher ein so tief eingreifender war, daß eine ausführlichere Berichterstattung über diese Berzelius'sche electrochemische Theorie hier gegeben werden mußte, und welcher anderen electrochemischen Theorien niemals zu Theil geworden ist, die nach der ersteren und mehr oder weniger von ihr abweichend — durch Ampère, Fechner, L. Gmelin u. A. — aufgestellt wurden und als weniger zu Geltung gekommene hier nicht besprochen werden können.

*) In seinem Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, XV. Jahrgang (für 1834), S. 34 ff. und XVI. Jahrgang (für 1835), S. 33 f.

Die Bestreitung und Beseitigung der electrochemischen Theorie Berzelius' war verknüpft mit wichtigen Erweiterungen der Kenntnisse über organische Verbindungen; ich habe darüber später eingehend zu berichten, zuvor jedoch darzulegen, wie bis dahin sich die Kenntnisse und Ansichten über solche Verbindungen im Allgemeinen entwickelt hatten.

Entwickelung der Kenntnisse und Ansichten über organische Verbindungen im Allgemeinen bis gegen 1840.

In den vorhergehenden Abschnitten habe ich die Aufstellung allgemeinerer Lehren, die Gestaltung umfassenderer Ansichten besprochen, für welche hauptsächlich Untersuchungen über solche Verbindungen in Betracht kamen, die der unorganischen Chemie zugetheilt wurden; und auch bei der Erinnerung an einzelne vorzugsweise wichtige Entdeckungen und Arbeiten hatte ich mich zuletzt auf Angaben bezüglich solcher Körper beschränkt. Neben der allmälig vorschreitenden Bekanntschaft mit diesen Substanzen kam aber auch die mit einer anderen Classe von Verbindungen vorwärts, die als organische bezeichnet wurden und die man im Großen und Ganzen von den ersteren unterschied, wenn gleich die Grenzen, die man zwischen den beiden Abtheilungen ziehen zu sollen glaubte, unsicher waren und häufiger und erheblicher Verrückung unterlagen. Einen Ueberblick darüber, wie die Kenntnisse und Ansichten über die Zusammensetzung und die Constitution der organischen Verbindungen sich bis gegen 1840 hin entwickelten, haben wir jetzt zu gewinnen, um dann betrachten zu können, wie, wesentlich unter Bezugnahme auf das für solche Verbindungen zu Erkennende, bisher geltende Lehren bestritten und neue aufgestellt wurden. Auf Angaben über die Ausbildung der organischen Chemie im Allgemeinen habe ich mich jedoch in diesem Abschnitte zu beschränken, und auf die Darlegung derjenigen Ansichten über das Charakteristische und über die Constitution der ihr zugehörigen Substanzen, welche

von vorzugsweisem und umfassenderem Einflusse waren; von Untersuchungen über einzelne Gegenstände kann ich hier nur solche besprechen, welche durch die aus ihnen abgeleiteten Folgerungen in dieser Beziehung von besonderer Bedeutung gewesen sind.

Die Aufstellung zweier großer Classen chemischer Verbindungen: unorganischer und organischer, ging zunächst daraus hervor, daß man für die Eintheilung der von der Chemie zu untersuchenden Körper beachtete, welchem der drei Naturreiche sie entstammen. Die Vorkommnisse des Mineralreiches und die aus ihnen durch chemische Veränderung zu erhaltenden Substanzen unterschied man von den Substanzen, welche in Pflanzen und in Thieren vorkommen oder aus solchen Körpern durch Abänderung der Zusammensetzung hervorgehen können; jetzt noch erinnert der an Stelle der Bezeichnung „unorganische Chemie" manchmal gebrauchte Ausdruck „Mineralchemie" an jene Unterscheidung. Die Anwendung dieses Classificationsprincips ließ schon frühe viele Substanzen, die wir jetzt als entweder der unorganischen oder als der organischen Chemie zugehörig betrachten, einer und derselben Abtheilung zuweisen; aber auf Grund desselben Princips stellten sich doch auch einzelne Körper mit anderen ihnen sehr unähnlichen in Eine Abtheilung zusammen: so wenn Lemery in der zweiten Hälfte des siebenzehnten Jahrhunderts nicht bloß den Bernstein sondern auch die Destillationsproducte desselben der Mineralchemie, nicht bloß den Weinstein sondern auch das durch Glühen desselben zu erhaltende Alkali und Salze des letzteren der Pflanzenchemie zutheilte u. s. w. — Der Unterscheidung der Verbindungen danach, welchem unter den verschiedenen Naturreichen sie oder die sie liefernden Körper angehören, gesellte sich bald noch die nach der ungleichen Zusammensetzung hinzu. Gleichfalls in der zweiten Hälfte des siebenzehnten Jahrhunderts besprach Becher, daß die Elemente zwar in allen Naturreichen dieselben seien, aber in einfacherer Weise zu mineralischen, in complicirterer zu vegetabilischen und

animalischen Substanzen vereinigt. Ganz im Anfange des vorigen Jahrhunderts lehrte Stahl, in der Zusammensetzung der beiden letzteren Arten von Substanzen herrsche das wässerige und das brennbare Element vor, und S. 48 hatte ich bereits daran zu erinnern, daß er in solchen Körpern, wie wir sie jetzt als organische bezeichnen, einen Gehalt an Phlogiston als nothwendig betrachtete und daß Das, was er unter dieser Benennung sich als in Verbindungen eingehend dachte, mehrfach dem Kohlenstoff entspricht, ohne daß man jedoch sein Phlogiston und unseren Kohlenstoff als wesentlich Dasselbe bedeutend betrachten dürfte. Wie greifen gleichsam diese so früh und so undeutlich geäußerten Ansichten später bestimmt bezüglich der Zusammensetzung der organischen Substanzen ausgesprochenen vor; wie auch Stahl's Hervorhebung der bis dahin noch nicht überwundenen Schwierigkeit, das frei gemachte Princip der Brennbarkeit durch chemische Hülfsmittel mit Wasser wieder zu einer solchen Substanz, einer öligen z. B., zu verbinden, der späteren Unterscheidung der organischen Verbindungen von den unorganischen darauf hin, daß nur die letzteren und nicht die ersteren sich künstlich aus ihren Elementen zusammensetzen lassen. Und auch für die uns jetzt geläufige Bezeichnung: organische Substanzen finden sich die Anfänge ihres Aufkommens schon in dem vorigen Jahrhundert; um 1780 unterschied Macquer die mineralischen Substanzen von den organisirten, nämlich den vegetabilischen und animalischen, nahe zu derselben Zeit, wo Bergman an den Gegensatz der organisirten und der nicht organisirten Körper unter Bezeichnung derselben als organischer und unorganischer auch die Unterscheidung der zu der einen und zu der anderen Art gehörigen Verbindungen anknüpfte.

Eine große Zahl eigenthümlicher Verbindungen: in Pflanzen und Thieren vorkommender oder aus solchen Verbindungen durch chemische Umwandlung zu erhaltender, war bis zu dem Sturze der Phlogistontheorie bekannt geworden; unter solchen, welche nach gemeinsamen Eigenschaften als Glieder derselben Art

zu betrachten seien, namentlich viele Säuren — ich habe S. 80 des Verdienstes Scheele's gedacht, daß er zuerst ersehen ließ, wie vielerlei Säuren in Pflanzen und Thieren zu finden und wie einzelne derselben und ähnliche künstlich darstellbar sind. Nach der Reform des chemischen Systemes durch Lavoisier verblieb der Wissenschaft, was auch in dieser Richtung durch experimentale Forschungen erlangt war; aber aufgegeben wurden die bisherigen Vorstellungen über die Zusammensetzung der uns jetzt beschäftigenden Substanzen: daß sie Phlogiston oder in welcher Form sie das Phlogiston mit etwas Anderem zu einem näheren Bestandtheile vereinigt enthalten, und als Elemente wurden auch in ihnen jetzt dieselben unzerlegbaren Körper nachgewiesen, welche wir noch als sie zusammensetzend anerkennen.

Lavoisier — er hat seine Ansichten am Ausführlichsten in seinem Traité de chimie (1789) dargelegt — unterschied von den mineralischen Substanzen die vegetabilischen und die animalischen, ohne indessen die beiden letzteren als Einer besonderen Abtheilung der Chemie zugehörig zusammenzufassen (mir wenigstens ist davon, daß er es gethan habe, Nichts bekannt und ich weiß auch nicht, wo er, wie noch neuerlich behauptet worden, geschrieben habe: Die organische Chemie ist die Chemie der zusammengesetzten Radicale). Einige dieser Substanzen, namentlich die vegetabilischen Oele, seien einfachere, nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltende Verbindungen, die anderen aus der Vereinigung des Sauerstoffs mit diesen beiden Elementen hervorgehend, zu welchen in vegetabilischen Substanzen manchmal auch noch Stickstoff und Phosphor, in animalischen außer den letztgenannten Elementen auch noch Schwefel komme. In den sauerstoffhaltigen pflanzlichen und thierischen Substanzen wird der Sauerstoff als das mit ihm Vereinigte auf die Stufe eines neutralen Oxydes oder einer Säure bringend betrachtet. Nach der Darlegung, daß unzerlegbare Körper durch die Verbindung mit Sauerstoff Säuren bilden, wird besprochen, daß es auch Säuren gebe, die nicht ein unzerlegbares sondern ein aus zwei Elementen bestehendes Radical besitzen; was für Mineralsäuren

animalischen Substanzen vereinigt. Ganz im Anfange des vorigen Jahrhunderts lehrte Stahl, in der Zusammensetzung der beiden letzteren Arten von Substanzen herrsche das wässerige und das brennbare Element vor, und S. 48 hatte ich bereits daran zu erinnern, daß er in solchen Körpern, wie wir sie jetzt als organische bezeichnen, einen Gehalt an Phlogiston als nothwendig betrachtete und daß Das, was er unter dieser Benennung sich als in Verbindungen eingehend dachte, mehrfach dem Kohlenstoff entspricht, ohne daß man jedoch sein Phlogiston und unseren Kohlenstoff als wesentlich Dasselbe bedeutend betrachten dürfte. Wie greifen gleichsam diese so früh und so undeutlich geäußerten Ansichten später bestimmt bezüglich der Zusammensetzung der organischen Substanzen ausgesprochenen vor; wie auch Stahl's Hervorhebung der bis dahin noch nicht überwundenen Schwierigkeit, das frei gemachte Princip der Brennbarkeit durch chemische Hülfsmittel mit Wasser wieder zu einer solchen Substanz, einer öligen z. B., zu verbinden, der späteren Unterscheidung der organischen Verbindungen von den unorganischen darauf hin, daß nur die letzteren und nicht die ersteren sich künstlich aus ihren Elementen zusammensetzen lassen. Und auch für die uns jetzt geläufige Bezeichnung: organische Substanzen finden sich die Anfänge ihres Aufkommens schon in dem vorigen Jahrhundert; um 1780 unterschied Macquer die mineralischen Substanzen von den organisirten, nämlich den vegetabilischen und animalischen, nahe zu derselben Zeit, wo Bergman an den Gegensatz der organisirten und der nicht organisirten Körper unter Bezeichnung derselben als organischer und unorganischer auch die Unterscheidung der zu der einen und zu der anderen Art gehörigen Verbindungen anknüpfte.

Eine große Zahl eigenthümlicher Verbindungen: in Pflanzen und Thieren vorkommender oder aus solchen Verbindungen durch chemische Umwandlung zu erhaltender, war bis zu dem …e der Phlogistontheorie bekannt geworden; unter solchen, nach gemeinsamen Eigenschaften als Glieder derselben Art

selbst bezüglich des Verhältnisses der Elemente dieses Körpers erhalten hatte, suchte er von 1783 an die quantitative Zusammensetzung der Kohlensäure genauer und auch die anderer kohlenstoffhaltiger Substanzen zu bestimmen. Das Princip, welches der Ausführung dieser ersten Elementaranalysen organischer Verbindungen zu Grunde lag, habe ich S. 197 bereits angegeben; unrichtige Annahmen bezüglich der Gewichte gewisser Volume Sauerstoff- und Kohlensäuregas und bezüglich des Wasserstoffgehaltes im Wasser ließen ihn (vgl. S. 205) aus seinen Versuchsdaten irrige Resultate ableiten: daß Wachs und Baumöl nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, und bei den Versuchen über die Zusammensetzung des Weingeistes mußten sich außerdem die Nachtheile, welche bei der Einleitung rascher Verbrennung entzündlicher Körper in Sauerstoffgas unvermeidlich waren, ganz besonders geltend machen und die Folgerung, in welchem Verhältnisse dieser Körper Kohlenstoff und Wasserstoff neben vorhandenem Wasser enthalte, unrichtig ausfallen lassen (daß der Weingeist fertig gebildetes Wasser enthalte, meinte Lavoisier zuerst; später, daß in ihm Kohlenstoff und Wasserstoff nicht zu Oel vereinigt sondern mit einer gewissen Menge Sauerstoff zu einer mit Wasser mischbaren Substanz verbunden seien). Nur leichter verbrennbare organische Substanzen konnten nach diesem Verfahren analysirt werden; darüber, wie Lavoisier zu seiner (übrigens sehr unrichtigen) Angabe über die quantitative Zusammensetzung des Zuckers gekommen, gab er keine Auskunft. Doch wissen wir jetzt, daß er in seinen Bestrebungen, die Elementaranalyse organischer Substanzen auszuführen, weiter gegangen ist, als es die von ihm selbst veröffentlichten Mittheilungen über seine Arbeiten ersehen ließen: daß er bereits versuchte, derartige Körper mit Sauerstoffverbindungen zu erhitzen, welche in höherer Temperatur Sauerstoff leicht abgeben, auf diese Art den Kohlenstoff und den Wasserstoff der zu analysirenden Substanz zu Kohlensäure und zu Wasser umzuwandeln und aus den Gewichten der letzteren Verbindungen auf den Gehalt an den ersteren Elementen zu

nur ganz vereinzelt vorkomme: daß das Königswasser eine Säure mit zusammengesetztem, aus Stickstoff und dem Radical der Salzsäure gebildetem Radical sei, ergebe sich für die vegetabilischen Säuren als das Gewöhnliche und hier sei es etwas ungemein Seltenes, daß man eine Säure mit einfachem Radical finde. Die Radicale aller vegetabilischen Säuren bestehen aus zwei oder mehr Elementen, und die Vereinigung derselben mit weniger Sauerstoff lasse dem Pflanzenreich zugehörige neutrale Oxyde sich bilden; noch complicirter, meistens aus vier Elementen seien die Radicale zusammengesetzt, deren Verbindungen mit weniger oder mehr Sauerstoff die animalischen Oxyde und Säuren seien. Die Radicale seien verschieden nicht nur nach der Art und der Anzahl der in ihnen enthaltenen Elemente, sondern auch nach dem Mengenverhältnisse, nach welchem diese vereinigt seien; so wenig bestimmt, bei der fast noch ganz mangelnden Kenntniß der quantitativen Zusammensetzung organischer Verbindungen, Lavoisier sich über die Identität oder die Verschiedenheit der in einzelnen solchen Substanzen enthaltenen Radicale aussprach, so läßt sich Das doch ersehen, daß seiner Ansicht nach dasselbe zusammengesetzte Radical ein neutrales Oxyd und eine Säure bilden könne: der Zucker wurde z. B. als eine niedrigere, die aus Zucker durch Oxydation zu erhaltende Oxalsäure als eine höhere Oxydationsstufe desselben Kohlenwasserstoffes betrachtet, und noch höhere Oxydationsstufen des in dem Zucker enthaltenen Radicals mögen andere vegetabilische Säuren sein.

Der Angabe, welche Elemente in einer vegetabilischen oder animalischen Substanz, und der Vorstellung, in welcher Gruppirung — der Ausdruck ist wohl hier schon zulässig — die Elemente in einer sauerstoffhaltigen derartigen Substanz enthalten seien, fügte Lavoisier die ersten Versuche hinzu, auch die quantitative Zusammensetzung solcher Verbindungen zu ermitteln: zunächst einiger einfacher zusammengesetzter, zwei oder höchstens drei Elemente enthaltender. Auf die Bekanntschaft mit der Zusammengesetztheit des Wassers und die Resultate hin, welche er

selbst bezüglich des Verhältnisses der Elemente dieses Körpers erhalten hatte, suchte er von 1783 an die quantitative Zusammensetzung der Kohlensäure genauer und auch die anderer kohlenstoffhaltiger Substanzen zu bestimmen. Das Princip, welches der Ausführung dieser ersten Elementaranalysen organischer Verbindungen zu Grunde lag, habe ich S. 197 bereits angegeben; unrichtige Annahmen bezüglich der Gewichte gewisser Volume Sauerstoff- und Kohlensäuregas und bezüglich des Wasserstoffgehaltes im Wasser ließen ihn (vgl. S. 205) aus seinen Versuchsdaten irrige Resultate ableiten: daß Wachs und Baumöl nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, und bei den Versuchen über die Zusammensetzung des Weingeistes mußten sich außerdem die Nachtheile, welche bei der Einleitung rascher Verbrennung entzündlicher Körper in Sauerstoffgas unvermeidlich waren, ganz besonders geltend machen und die Folgerung, in welchem Verhältnisse dieser Körper Kohlenstoff und Wasserstoff neben vorhandenem Wasser enthalte, unrichtig ausfallen lassen (daß der Weingeist fertig gebildetes Wasser enthalte, meinte Lavoisier zuerst; später, daß in ihm Kohlenstoff und Wasserstoff nicht zu Oel vereinigt sondern mit einer gewissen Menge Sauerstoff zu einer mit Wasser mischbaren Substanz verbunden seien). Nur leichter verbrennbare organische Substanzen konnten nach diesem Verfahren analysirt werden; darüber, wie Lavoisier zu seiner (übrigens sehr unrichtigen) Angabe über die quantitative Zusammensetzung des Zuckers gekommen, gab er keine Auskunft. Doch wissen wir jetzt, daß er in seinen Bestrebungen, die Elementaranalyse organischer Substanzen auszuführen, weiter gegangen ist, als es die von ihm selbst veröffentlichten Mittheilungen über seine Arbeiten ersehen ließen: daß er bereits versuchte, derartige Körper mit Sauerstoffverbindungen zu erhitzen, welche in höherer Temperatur Sauerstoff leicht abgeben, auf diese Art den Kohlenstoff und den Wasserstoff der zu analysirenden Substanz zu Kohlensäure und zu Wasser umzuwandeln und aus den Gewichten der letzteren Verbindungen auf den Gehalt an den ersteren Elementen zu

schließen. Bekannt war, daß seine Versuche über die Verbrennung von Kohle durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd oder Mennige und seine Betrachtungen über die Beziehungen der dabei erhaltenen Mengen von Kohlensäure und Wasser zu dem Kohlenstoff- und dem Wasserstoffgehalte der angewendeten Kohle als einen Ausgangspunkt für jenes Verfahren der Elementaranalyse abgebend angesehen werden mögen. Aber in neuerer Zeit erst ist aus den hinterlassenen Tagebüchern über seine Laboratoriumsarbeiten veröffentlicht worden*), daß er nach dem gleichen Verfahren den Zucker, Harze u. a. zu analysiren gesucht hat: durch Erhitzen dieser Körper mit Quecksilberoxyd, Braunstein oder chlorsaurem Kali, daß er darüber vorgängige Versuche anstellte, wie viel Sauerstoff diese Verbindungen für sich bei dem Erhitzen ausgeben, daß er dann die von diesen Verbindungen zu liefernde Sauerstoffmenge so in Rechnung nahm, wie bei den vorher besprochenen Versuchen mit leicht entzündlichen organischen Körpern das Gewicht des angewendeten Sauerstoffgases, daß er aber auch schon damals die entstandene Kohlensäure direct zu wägen suchte, indem er sie in Kalilösung leitete und die Gewichtszunahme ermittelte.

Für die Erkenntniß der Elementarzusammensetzung einzelner organischer Substanzen war also ein in keiner Weise zu unterschätzender Anfang gemacht. Welcher Art die Beziehungen seien, die zwischen einer solchen Substanz und einer daraus durch chemische Mittel zu erhaltenden statthaben: auf welcher Abänderung der Zusammensetzung der Uebergang der einen in die andere beruhe, war jedoch nur für sehr wenige Fälle in einer Weise untersucht, daß darüber zu berichten Anlaß geboten wäre. Auf das bereits S. 305 Gesagte ist hier nochmals Bezug zu nehmen: was Macquer über die Beziehung des Aethers zum Alkohol richtig ersehen hatte (vgl. S. 100), blieb bei Lavoisier unbeachtet und wurde damals von Anderen als unrichtig verworfen; aber die geistige Gährung erklärte Lavoisier richtiger

*) Oeuvres de Lavoisier, T. III (Paris 1865), p. 773.

als seine Vorgänger, indem er lehrte, daß hierbei sich die Elemente des Zuckers zu zwei neuen Verbindungen, dem Weingeist und der Kohlensäure, zusammenfügen, und mit dem Bewußtsein von der ganzen Wichtigkeit der von ihm erfaßten Betrachtungsweise erläuterte er hierbei, daß das Gewicht einer, chemischer Umwandlung unterliegenden Substanz und jedes ihrer Elemente sich in den Umwandlungsproducten wiederfinden, daß eine Gleichung zwischen der ersteren und den letzteren aufzustellen sein muß, daß die Kenntnisse bezüglich der Zusammensetzung jener Substanz und dieser Producte sich ergänzen und gegenseitig controliren können.

So weit ungefähr waren die Kenntnisse und Ansichten über die Zusammensetzung der organischen Verbindungen durch Lavoisier ausgebildet worden. Daß er diese Verbindungen nicht als eine besondere Abtheilung der Chemie abgebend hinstellte, habe ich bereits erwähnt, aber auch, was er bezüglich der Zusammensetzung als den vegetabilischen und den animalischen Substanzen gemeinsam Eigenthümliches hervorhob. Seltener findet man bei Lavoisier's nächsten Nachfolgern die organischen Verbindungen ausdrücklich als eine besondere Abtheilung der zusammengesetzten Körper unterschieden — gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts in Gren's Grundriß der Naturlehre z. B. unter der Bezeichnung: organische Körper die näheren Bestandtheile pflanzlicher und thierischer Organismen, welche Bestandtheile aus einer geringen Zahl von Elementen nach sehr mannichfaltigen Verhältnissen derselben zusammengesetzt, nur in lebenden Organen sich bildend, nicht aus den Elementen künstlich darstellbar seien. Meistens wurden die vegetabilischen und die animalischen Substanzen um gewisser Aehnlichkeiten in ihrer Zusammensetzung willen neben einander gestellt, aber doch nicht ausdrücklich zu Einer Classe von Verbindungen zusammengefaßt. So bei Berthollet, welcher in seiner Statique chimique (1803) jene beiden Arten von Substanzen in demselben Abschnitte besprach, als ihnen eigenthümlich betrachtend, daß sie alle Kohlen-

stoff, Wasserstoff und Sauerstoff, dazu auch manchmal Stickstoff u. a. enthalten; seine Ansichten über die organischen Säuren legte er in einem Abschnitte dar, welcher als der von den ternären Säuren handelnde überschrieben ist und in welchem zunächst die als vegetabilische bezeichneten Säuren betrachtet werden, und für diese Säuren nahm Berthollet an, in ihnen seien aus den genannten drei Elementen bestehende Verbindungen als Radicale enthalten und durch Vereinigung mit einer weiteren Menge Sauerstoff zu Säuren oxydirt. Eine größere Annäherung an die Zusammenfassung der vegetabilischen und der animalischen Substanzen könnte man wiederum in Proust's Bemerkung (1806; vgl. S. 238) sehen, daß die bei ihm als organisirte bezeichneten Verbindungen drei oder mehr Elemente enthalten; und was jenen beiden Arten von Substanzen bezüglich der Bildungs- und der Zusammensetzungsweise eigenthümlich sei: was die organischen Producte oder Verbindungen von den unorganischen unterscheide, suchte dann in dem zweiten Decennium unseres Jahrhunderts Berzelius festzustellen, auf dessen Ansichten ich in dem Folgenden ausführlicher zurückzukommen habe. — Die organischen Verbindungen waren jetzt den unorganischen als wesentlich anders constituirte gegenübergestellt; doch trat noch geraume Zeit hindurch die Vereinigung der organischen Substanzen zurück gegen die herkömmliche Sonderung derselben. Die Erkenntniß des Gemeinsamen in der Zusammensetzung half damals weitaus den Meisten noch nicht über die Unterscheidung hinweg, welche man auf Grund der Herkunft oder des Ursprungs der einen oder der anderen jener Substanzen, ganz so wie Lavoisier es gethan hatte, machen zu müssen glaubte. In seinem Traité de chimie hatte Dieser z. B. die verschiedenen Säuren in Einer Reihenfolge abgehandelt: erst die der Mineralchemie angehörigen, dann die vegetabilischen und schließlich die animalischen. Unter den vegetabilischen Säuren findet man da (ich gebe nicht die vollständige Liste) außer der Essigsäure, der Oxalsäure, der Weinsäure, der Citronsäure, der Aepfelsäure, der Gallussäure, der Benzoësäure, der Camphersäure auch die

Bernsteinsäure; als animalische Säuren wurden u. a. die Milchsäure, die Schleimsäure, die Ameisensäure, die Harnsäure, die Blausäure besprochen, und bei der allgemeinen Erörterung der animalischen Säuren bemerkte Lavoisier, er stelle die Phosphorsäure deßhalb nicht zu ihnen, weil sie in jedem der drei Naturreiche vorkomme. Daß eine, ursprünglich als dem Pflanzen- oder dem Thierreiche zugehörig betrachtete organische Substanz dann auch als in dem anderen vorkommend oder von einem Producte desselben sich ableitend nachgewiesen wurde, ließ später die Schranke zwischen Pflanzenchemie und Thierchemie fallen, welche für die Eintheilung der organischen Verbindungen noch in den ersten Decennien unseres Jahrhunderts gewöhnlich festgehalten wurde, und jene Benennungen schließlich mehr den der Physiologie der Pflanzen und der Thiere zugewendeten Richtungen unserer Wissenschaft vorbehalten bleiben. Doch nur allmälig wurde jene Schranke durchbrochen und die Abgrenzung zwischen vegetabilischen und animalischen Verbindungen aufgegeben; eine große Anzahl einzelner Entdeckungen und Arbeiten bewirkte Dies, von welchen hier nur einzelne beispielsweise angeführt werden mögen: die in das letzte Viertheil des vorigen Jahrhunderts zu H. M. Rouelle, zu Scheele und zu Fourcroy und Vauquelin zurückzuverfolgende Erkenntniß, daß Benzoësäure auch aus dem Harn von Thieren erhalten werden kann; die Befestigung der schon früher gemachten Wahrnehmungen über die Zusammengehörigkeit der pflanzlichen und der thierischen Fette durch Chevreul's, 1811 begonnene Untersuchungen; die von Döbereiner 1822 gemachte Entdeckung, daß Ameisensäure aus vegetabilischen Substanzen, zunächst aus der Weinsäure, künstlich hervorgebracht werden kann. Solche Resultate der Forschung — und welchem Chemiker käme hierbei nicht noch eine größere Zahl ähnlicher zu den wenigen hier genannten in Erinnerung — ließen die Scheidewand zwischen vegetabilischen und animalischen Substanzen unhaltbar werden, und allmälig vereinigten sich die früher getrennt gehaltenen Theile zu der Abtheilung der Chemie, in welcher jetzt die organischen Ver-

bindungen ohne Rücksicht auf den Ursprung derselben zusammengestellt werden. Aber über die Grenze dieser Abtheilung, der der unorganischen Verbindungen gegenüber, blieben bei den Versuchen, sie durch die Art der Bildung und durch die Zusammensetzung der als organische Verbindungen zu bezeichnenden Substanzen bestimmt sein zu lassen, lange noch Unsicherheit und Meinungsverschiedenheit.

Sehr langsame Fortschritte machte in der nächsten Zeit nach Lavoisier's oben besprochenen Arbeiten die Kenntniß der Zusammensetzung organischer Verbindungen. Selbst bezüglich der qualitativen Zusammensetzung blieb vielfach noch Unsicherheit — konnte doch ein Chemiker wie Proust noch 1803 an einen wesentlichen Stickstoffgehalt der Essigsäure glauben —, und genauere oder vervielfachte Bestimmungen der Mengenverhältnisse, nach welchen die Elemente in solchen Verbindungen vereinigt sind, wurden auch nicht erzielt. Aus den Producten der Einwirkung starker Hitze auf einzelne solche Substanzen bei Luftabschluß, durch Ermittelung der Menge der ausgeschiedenen Kohle und der des auftretenden Wassers, Sammeln der sich dabei bildenden Gase und eudiometrische Analyse derselben mit den damals hierfür gegebenen Hülfsmitteln suchten Einzelne — so noch Saussure 1807, Berthollet 1810 — diese Verhältnisse für einige Substanzen abzuleiten; für flüchtige Substanzen versuchte man es auch — so Dalton seit 1803, Saussure und Thénard 1807 — durch solche Analyse eines nach bekannten Proportionen zusammengesetzten Gemisches ihres Dampfes mit Sauerstoffgas. Die Resultate waren fast durchgängig sehr ungenau. Und doch wagte Dalton schon in so früher Zeit, auch auf solche Verbindungen die von ihm erfaßte atomistische Theorie anzuwenden: die 1803 von ihm aufgestellte Atomgewichtstabelle (vgl. S. 292, Anmerk.) läßt ersehen, daß er damals den Aether als aus 2 At. Kohlenstoff auf 1 At. Wasserstoff bestehend, den Alkohol als wohl dazu noch 1 At. Sauerstoff enthaltend betrachtete; wie er sich die atomistische Zusammensetzung der letzteren

Substanz 1808 anders aber fast noch unrichtiger dachte und auf die des Zuckers schloß, ist aus dem gleichfalls schon früher (S. 299, Anmerk.) Angegebenen zu entnehmen.

Das waren verfrühte und wenig fruchtbare Versuche, zu bestimmteren Ergebnissen bezüglich der Verbindungsverhältnisse organischer Substanzen zu kommen. Wie diese in gesetzmäßiger Weise zusammengesetzt seien, blieb noch unbekannt, und selbst Das konnte man nicht als erwiesen ansehen, ob sie es seien. Besser begründet war schon damals, daß die Zusammensetzung der Verbindungen einer gewissen Classe solcher Substanzen mit unorganischen allgemeiner herrschenden Gesetzmäßigkeiten auch unterworfen sei; was für Richter den Ausgangspunkt dafür abgegeben hatte, die Constanz des Aequivalenzverhältnisses verschiedener Säuren zu erkennen: die Fortdauer der Neutralität bei der wechselseitigen Zersetzung neutraler Salze, war von ihm zuerst (1791) an zwei Salzen vegetabilischer Säuren dargelegt worden (vgl. S. 254), und die Regelmäßigkeiten in den Vereinigungsproportionen solcher s. g. verbrennlicher Säuren hatte er nachher noch durch speciellere Untersuchung der Zusammensetzung der neutralen Salze derselben und Betrachtung der Neutralisationsmengen zu erforschen gesucht (vgl. S. 263 f.). Aber kaum für Eine dieser Säuren war annähernd richtig bekannt, nach welchen Verhältnissen die Elemente zu ihr, so wie sie in den Salzen enthalten ist, vereinigt seien, und viel Arbeit war noch dafür nöthig, Dies und die Gültigkeit der Dalton'schen Lehre auch für organische Substanzen festzustellen.

Das Princip, dessen Benutzung für die Analyse leichter entzündlicher Körper Lavoisier kennen gelehrt hatte (ich habe erwähnt, daß die Ausdehnung derselben auch auf andere Substanzen durch diesen Forscher nicht veröffentlicht worden war): Verbrennung eines bekannten Gewichtes derselben und Ermittelung der Mengen Kohlensäure und Wasser, welche sich bilden, — dieses Princip brachten in einer für weniger entzündliche Körper geeigneten Weise Gay-Lussac und Thénard 1809

in Anwendung*). Statt den Sauerstoff gasförmig, so daß aus dem Volum desselben das Gewicht abzuleiten war, anzuwenden, bedienten sie sich des im chlorsauren Kali nach bekanntem Verhältniß enthaltenen und durch das Gewicht des ersteren auch seiner Menge nach gegebenen, bei dem Erhitzen auf beigemischte organische Substanz einwirkenden oder frei werdenden Sauerstoffs; sie ließen die ersten Verbrennungsanalysen bekannt werden, welche nach einem, der später allgemein adoptirten Art der Ausführung solcher Operationen nahe kommenden Verfahren unternommen waren, und ihre Analysen gaben Resultate, deren Annäherung an die richtigen Zahlen für die damalige Zeit nur zu bewundern ist; die Geschicklichkeit der beiden genannten Forscher konnte sogar sie es wagen lassen, in dieser Weise die Analyse einiger stickstoffhaltiger Substanzen zu versuchen. Es eignete sich diese Methode nur für die Analyse nicht flüchtiger organischer Körper oder Verbindungen, und wäre selbst die Dampfdichte einer größeren Anzahl flüchtiger Substanzen damals ermittelt gewesen, als es der Fall war, so hätte doch der so eben hervorgehobene Umstand ein Hinderniß dafür abgegeben, das Verhältniß der Volume der Elemente unter einander und zu dem der Verbindung für den Gaszustand so in Betracht zu ziehen, wie Dies Gay-Lussac damals (vgl. S. 337 ff. u. 371 f.) bereits für einige einfachere Verbindungen gethan hatte. Was die Proportionen betrifft, nach welchen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu vegetabilischen Verbindungen vereinigt seien, und die Beziehungen dieser Proportionen zu den chemischen Eigenschaften der Verbindungen, glaubten Gay-Lussac und Thénard drei Gesetze als aus den gefundenen Resultaten hervorgehend aufstellen zu können: eine solche Substanz sei immer sauer, wenn sie neben dem Kohlenstoff Sauerstoff in größerer Menge enthalte, als in der für die Verbindung mit dem vorhandenen Wasserstoff zu Wasser nöthigen; sie habe immer einen

*) Ihre Abhandlung wurde im Januar 1810 der Pariser Akademie vorgelegt; Recherches physico-chimiques, T. II, p. 265.

harz-, öl-, alkoholartigen oder ähnlichen Charakter, wenn im Gegentheile der Gehalt an Sauerstoff kleiner sei, als zu solcher Wasserbildung nöthig; sie sei weder sauer noch harzartig, sondern von der Art des Zuckers, des Stärkmehls, der Holzfaser, wenn sie Sauerstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse wie das Wasser enthalte.

Die Beziehungen zwischen dem Volum einer organischen Substanz im elastisch-flüssigen Zustand und den Volumen der sie bildenden Elemente oder in ihr anzunehmender einfacherer Verbindungen wurden aber bald — und Dies ist gleich hier paßlich anzuführen — durch Gay-Lussac zur Controle und Bestätigung der durch die Analyse für die Zusammensetzung einer solchen Substanz gefundenen Zahlen angewendet: zunächst namentlich für solche Substanzen, deren Flüchtigkeit sie in dem Gemische ihres Dampfes mit Sauerstoffgas nach dem eudiometrischen Verfahren zu analysiren gestattete, aber auch für solche, über deren Zusammensetzung man sich in der Art zu unterrichten suchte, daß man sie durch Einwirkung sehr hoher Temperatur zersetzte und die Zersetzungsproducte untersuchte. Nach dem ersteren Verfahren hatte Saussure, welcher 1811 die von Dalton gefundene Zusammensetzung des ölbildenden Gases bestätigt hatte, 1814 die des Aethers, nach dem letzteren die des Alkohols mit genaueren Resultaten als vorher analysirt; aber eine Controle dieser Resultate, wie sie später so unzählig oft für die Untersuchung flüchtiger organischer Substanzen in Anwendung gebracht worden ist, gab Gay-Lussac 1815*), indem er zeigte, daß die gefundenen Zahlen, nach welchen sich beide Verbindungen als aus ölbildendem Gas und Wasser bestehend betrachten ließen, bei der Reduction auf Volume einfache Verhältnisse genau oder annähernd ergeben: daß der Alkohol als aus gleichen Volumen jenes Gases und Wasserdampf, der Aether als aus 2 Vol. des ersteren und 1 Vol. des letzteren zusammengesetzt betrachtet werden kann, und daß bei Annahme

*) Annales de chimie, T. XCV, p. 311.

dieser Proportionen der Bestandtheile und von Condensationen nach einfachen Verhältnissen sich das specifische Gewicht des Alkohol- wie das des Aetherdampfes in naher Uebereinstimmung mit dem von Gay-Lussac direct bestimmten berechnet. — Fast zu derselben Zeit*) hatte dieser Chemiker die von ihm (auch durch Verbrennung des Gemisches des Dampfes oder Gases mit Sauerstoffgas) gefundenen Zusammensetzungen der Blausäure und des Cyans in ganz ähnlicher Weise (unter der S. 371 besprochenen Annahme für die Dampfdichte des Kohlenstoffs) bestätigt. Gay-Lussac's Erkenntniß, daß für den gasförmigen Zustand sich die Körper nach einfachen Volumverhältnissen vereinigen und die Summe der Volume der Bestandtheile zu dem Volum der Verbindung in einem einfachen Verhältnisse steht, war der Chemie als ein schätzbarstes Hülfsmittel für die Feststellung der Zusammensetzung flüchtiger organischer Substanzen von 1815 an gesichert.

Aber zu dieser Zeit war auch bereits der Nachweis dafür erbracht, daß bezüglich der Zusammensetzung nach Gewicht die organischen Verbindungen denselben Gesetzmäßigkeiten unterworfen sind, wie die unorganischen. Diesen auf genaue Versuche gestützten Nachweis, und nicht nur unsichere Vermuthungen, gab Berzelius. Wie fremdartig kommt uns bei den ersten Darlegungen seiner, diesen Gegenstand betreffenden Untersuchungen und Betrachtungen Manches vor, und wie gingen doch unsere jetzigen Ansichten aus den von Berzelius entwickelten in ununterbrochener Verknüpfung, durch Aus- und Umbildung derselben hervor. Mit Interesse verfolgt man, wie Berzelius' Kenntnisse vorschreiten, seine Vorstellungen sich gestalten. In der ersten Zeit, in welcher er die Resultate seiner Forschungen über die chemischen Proportionen mittheilte, 1811**), äußerte er sich, daß die organischen Verbindungen (ganz allgemein, nicht

*) Annales de chimie, T. XCV, p. 147, 181.

**) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XXXVII, S. 465.

in der Sonderung zu vegetabilischen und animalischen Substanzen werden diese hier zusammengefaßt) sich dem ersten Anscheine nach nicht unter die Gesetze fügen, auf die er bezüglich der Zusammensetzung der unorganischen Körper geführt worden sei, und daß er beabsichtige, die Zusammensetzung der ersteren, und zunächst der einfachsten: der Oele und der vegetabilischen Säuren, genauer zu untersuchen. In demselben Jahre sprach er*) „das Princip für die Bildung der organischen Producte" dahin aus: in den organischen Producten seien zwei, drei oder mehrere brennbare Körper gemeinschaftlich vereinigt mit einer Sauerstoffmenge, welche nur zur Oxydation Eines von ihnen hinreiche, und diese Zusammensetzung könne nicht in nähere Bestandtheile getrennt oder daraus zusammengefügt werden. Und in seinem damals veröffentlichten Versuch einer chemischen Nomenclatur**) findet sich die Unterscheidung zwischen unorganischen Verbindungen, die immer binär nach festen und einfachen Verhältnissen zusammengesetzt seien, und organischen Verbindungen, deren Verschiedenheit von den ersteren hauptsächlich darauf beruhe, daß sie stets ternäre, quaternäre u. s. w. Verbindungen seien und keine binären in sich enthalten; nur sehr selten lassen sich Substanzen, die nach Art der organischen Verbindungen zusammengesetzt seien, aus rein unorganischen durch Anwendung chemischer Hülfsmittel hervorbringen, und ihre Bildung sei der organischen Natur vorbehalten. Aber auch schon 1811***) konnte Berzelius von Resultaten der Versuche sprechen, die er zur Erforschung der Gesetze der Bildung organischer Substanzen begonnen habe. Bei dem Nachweise, daß das in freien Pflanzensäuren — der Weinsäure, der Citronsäure und der Oxalsäure — inniger gebundene Wasser eben so viel Sauerstoff enthalte als das dieses Wasser in einem Salze der Säure vertretende Metalloxyd, gab Berzelius auch auf Grund eigener Analysen

*) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XXXVIII, S. 224.

**) Journal de physique, T. LXXIII, p. 260 und Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XLII, S. 52.

***) Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XL, S. 247 ff.

der ersten und der dritten Säure, so wie dieselben in getrockneten Salzen derselben enthalten sind, Zahlen für den Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt um zu zeigen, daß der letztere in einfachem Verhältnisse zu dem der neutralisirenden Base stehe; bezüglich der Ausführung der Analysen ließ diese Mittheilung nur ersehen, daß die an ein Metalloxyd gebundene organische Substanz verbrannt, der Wasserstoff in der Form von Wasser, der Kohlenstoff in der Form von kohlensaurem Kalk gewogen, der Sauerstoff aus der Differenz bestimmt wurde.

Die Ermittelung der Verhältnisse, nach welchen die Elemente zu organischen Verbindungen vereinigt sind, die Betrachtungen, welche sich an die erhaltenen Resultate knüpften, beschäftigten nun Berzelius längere Zeit. Im Jahre 1813 äußerte er sich wieder: in der umfang- und inhaltreichen Abhandlung über die Ursache der chemischen Proportionen (vgl. S. 362 ff.), deren Veröffentlichung damals begann. Der Zusammensetzung nach unterschied er hier*) als organische Atome solche, welche einfachst zusammengesetzt aus mehr als zwei Elementen bestehen, von den einfachst zusammengesetzten Atomen (den s. g. zusammengesetzten Atomen erster Ordnung) der unorganischen Natur, welche aus zwei Elementen bestehen. Er habe gezeigt, sagte Berzelius weiter, daß 1 elementares Atom sich nicht mit mehr als 12 anderen vereinigen könne (vgl. S. 364). Die unorganische Natur habe noch keinen Körper aufgewiesen, dessen Zusammensetzung hiermit unverträglich sei, aber unter den organischen Substanzen seien Beispiele der Art sehr häufig. Die Untersuchung der Zusammensetzung solcher Substanzen sei es, die unsere Kenntniß der Gesetze der chemischen Proportionen und die der electrochemischen Theorie eines Tages den Grad von Vollkommenheit erreichen lassen werde, welchen ihr der menschliche Geist zu geben fähig sei. Die Zusammensetzung der Oxalsäure möge ein Beispiel für die eines organischen Atomes geben: er habe diese Säure in der Art analysirt, daß er ihr Bleisalz

*) Annals of Philosophy, Vol. II, p. 446 ff.

mit braunem Bleihyperoxyd erhitzte und die Verbrennungsproducte über Chlorcalcium und dann durch Kalkwasser leitete. Der kleine Wasserstoffgehalt, welchen er wiederholt gefunden, könne nicht weniger als 1 Atom betragen; auf 1 At. Wasserstoff (H = 0,5, C = 6, O = 8) kämen dann, wie Berzelius aus seinen Analysen irrig berechnete, 27 At. Kohlenstoff und 18 At. Sauerstoff, im Ganzen 45 andere elementare Atome. Bei solcher Zusammensetzung der Oxalsäure (für welche er ermittelt hatte, daß ihr Sauerstoffgehalt in neutralen Salzen das Dreifache von dem der Base betrage) könne man diese nicht als aus 1 At. eines zusammengesetzten Radicals und 3 At. Sauerstoff bestehend betrachten und überhaupt lasse sich nicht einsehen, wie das für diese Säure und ihre Verbindungen sich Ergebende mit der atomistischen Theorie zu vereinbaren sei. Es würde voreilig sein, zu urtheilen, daß diese anscheinenden Anomalien auch später nicht zu erklären sein werden; aber bis zu dieser Zeit könne die atomistische Hypothese weder angenommen noch als wahr betrachtet werden. — Im Februar 1814 theilte Berzelius mit*), daß er eine Untersuchung über die bestimmten Proportionen, nach welchen die organischen Producte zusammengesetzt sind, unternommen habe, die außerordentlich schwierig sei und vielleicht seine Kräfte übersteige; nach vielem Arbeiten habe er endlich ein analytisches Verfahren gefunden, mittelst dessen er Resultate erhalte, die bei Wiederholung der Versuche mit derselben Substanz meistens ziemlich übereinstimmend seien. Er gab da die für sieben Säuren (in den Verbindungen derselben mit Basen) ermittelten Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, wobei er selbst noch den für einzelne gefundenen Wasserstoffgehalt als unsicher bezeichnete. Diese Zahlen, sagte er, lassen für den ersten Anblick keine Uebereinstimmung mit den bestimmten Proportionen der unorganischen Natur ersehen; wenn man sie aber nach der Lehre von den chemischen Volumen (vgl.

*) Brieflich an Schweigger; in Dessen Journal für Chemie und Physik, Bd. X, S. 246.

S. 362 ff. und 370 f.) berechne oder, was schließlich auf Dasselbe hinauskommen werde, nach Dalton's Atomentheorie, so ergeben sich einfache Verhältnisse zwischen den so ausgedrückten Quantitäten der verschiedenen Elemente. Das Gesetz der Bildung der organischen Natur, d. h. der ternären, quaternären u. s. w. Verbindungen, scheine Das zu sein, daß die Volume (o. Atome) der einfachen Körper sich zu allen möglichen Anzahlen vereinigen können und daß dabei keiner als Einheit angenommen zu werden brauche, während das Letztere (vgl. S. 364 ff.) im Gegensatze hierzu in der unorganischen Natur (d. s. in binären Oxyden und deren Verbindungen) überall nothwendig sei. Durch die Verbindung der ternären, quaternären u. s. w. Oxyde mit binären (d. h. unorganischen) Oxyden werde es wenigstens in vielen Fällen möglich, die relative Anzahl der Volume oder Atome zu bestimmen. — Bald*) konnte Berzelius die Resultate seiner Analysen einer etwas größeren Zahl von vegetabilischen Substanzen (darunter nun auch Zucker, Stärkmehl u. a.), im Ganzen von dreizehn, mittheilen.

Noch 1814 veröffentlichte Berzelius seine Untersuchungen über die organischen Substanzen und sein Verfahren, stickstofffreie zu analysiren, ausführlicher**). Bezüglich seiner Erörterungen darüber, wie sich diese Substanzen und die unorganischen ihrer Zusammensetzung nach unterscheiden, brauche ich dem bereits über seine damaligen Ansichten Mitgetheilten Nichts hinzuzufügen; und auch dabei habe ich nicht zu verweilen, daß er jetzt noch bestimmter die Nothwendigkeit darlegte, für die Ermittelung der Anzahlen von elementaren Atomen, welche ein Atom einer organischen Substanz bilden, von der Verbindung der letzteren mit einem unorganischen Oxyd auszugehen, und daß er gegen Gay-Lussac's und Thénard's Ansicht (vgl. S. 530 f.) zeigte, es lasse sich keineswegs so, wie Diese es gemeint, aus dem Verhältnisse zwischen Wasserstoff und Sauerstoff

*) Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys., Bd. XI, S. 301.

**) Annals of Philosophy, Vol. IV, p. 323, 401.

in solchen Verbindungen auf den chemischen Charakter derselben schließen. — Schon in dem Jahre 1807, gab Berzelius hier an, bei seinen ersten, durch Richter's Arbeiten angeregten Untersuchungen über die bestimmten Proportionen habe er sich mit Versuchen zur Zerlegung vegetabilischer Säuren beschäftigt, essigsauren Kalk mit Mennige gemischt der trockenen Destillation unterworfen, den Wasserstoff als Wasser direct, den Kohlenstoff in Form von Kohlensäure bestimmt, die in Barytwasser geleitet und als kohlensaurer Baryt gewogen worden sei; aber die wiederholten Bestimmungen des Kohlenstoffs seien so unter einander abweichend gewesen, daß er den Gegenstand habe liegen lassen. Später habe er ihn wieder aufgenommen, Oxalsäure und Weinsäure in der vorhin (S. 534 f.) angegebenen Weise analysirt und zuverlässigere Resultate erhalten. Die Nachtheile der raschen Zersetzung bei dem Erhitzen einer organischen Verbindung mit Bleihyperoxyd in einer Retorte habe er dann durch stückweises und vorschreitendes Erhitzen des in eine Glasröhre gefüllten Gemisches zu vermeiden gesucht, und nach dem Bekanntwerden mit Gay-Lussac's und Thénard's Untersuchungen habe er an der Stelle des schwierig rein darzustellenden Bleihyperoxydes das auch von ihm als ganz geeignet befundene chlorsaure Kali angewendet. Berzelius erhitzte jetzt das Gemische des letzteren, mit Chlornatrium gemengten Salzes und der organischen Verbindung in einer Verbrennungsröhre, fing das Wasser für sich und in einer Chlorcalciumröhre auf, das Gemische von Sauerstoffgas und Kohlensäure über Quecksilber und bestimmte die Kohlensäure aus der Gewichtszunahme des in einem passenden Gefäße in das Gasgemische gebrachten festen Aetzkali's. In der Beschreibung des Verfahrens, in der Abbildung des Apparates tritt uns da schon die organische Elementaranalyse im Wesentlichen so, wie sie in der folgenden Zeit ausgeführt wurde, entgegen, und bei den wichtigen Vervollkommnungen, die sie später erfuhr, blieben immer noch vielfach Erinnerungen an die von Berzelius getroffenen Dispositionen. Auf weitere Einzelnheiten seiner Methode, auf die nach ihr er-

langten Detailresultate *), auf die Berichtigung früherer Folgerungen (so bezüglich der Oxalsäure; vgl. S. 534 f.) ist hier nicht einzugehen. Aber Das ist hier hervorzuheben, daß Berzelius — welcher es kurz vorher noch **) als sehr ungewiß ansah, ob sich die chemischen Formeln dazu vortheilhaft anwenden lassen, die Zusammensetzung organischer Verbindungen auszudrücken — nun auch die Vereinigungsverhältnisse organischer Substanzen durch Formeln angab und darlegte ***), daß die Vergleichung der atomistischen Formeln solcher Substanzen kennen lehre, wie eigentlich eine aus der anderen entstehe. Die atomistische (Corpuscular-) Theorie, meinte er jetzt, sei die einzige, welche uns befähige, die Zusammensetzung organischer Körper in genügender Weise zu erklären. Uebrigens müsse nicht gerade das einfachste atomistische Verhältniß, durch welches sich die Zusammensetzung eines solchen Körpers ausdrücken lasse, auch die richtige Angabe dafür sein, wie viele elementare Atome in dem Atom der organischen Verbindung enthalten seien, sondern dieses letztere Atom könne auch von den elementaren Atomen größere, jenem Verhältniß entsprechende Anzahlen in sich enthalten, oder mit anderen Worten: die seine Zusammensetzung richtig angebende Formel könne ein Mehrfaches von der, das Zusammensetzungs-Verhältniß am Einfachsten ausdrückenden sein.

So wurden die ersten sichereren Grundlagen für die Erkenntniß der Elementarzusammensetzung organischer Verbindungen gewonnen. Kurz mag daran erinnert werden, wie dieser Zweig der analytischen Chemie weiter vervollkommnet wurde. Die Anwendung einer Sauerstoffverbindung, welche bei dem Erhitzen nicht mehr Sauerstoff abgibt, als zur Verbrennung der vorhandenen organischen Substanz nöthig ist: die des Kupferoxydes lehrte, zunächst für stickstoffhaltige Substanzen, Gay-Lussac 1815 kennen; die Zusammensetzung der Blausäure und des

*) Annals of Philosophy, Vol. V, p. 93, 174, 260.

**) Daselbst, Vol. III, p. 52.

***) Daselbst, Vol. V, p. 273.

Cyans erforschte Derselbe nicht nur auf eudiometrischem Wege (vgl. S. 532), sondern die der ersteren auch in der Art, daß er den Dampf derselben über glühendes Kupferoxyd leitete, die des letzteren so, daß er Cyanquecksilber in das Ende einer Glasröhre, davor Kupferoxyd und vor dieses eine Schichte metallisches Kupfer brachte, erst die beiden letzteren Körper und dann das Cyanquecksilber bis zum Freiwerden des Cyans erhitzte, in beiden Fällen aber das sich entwickelnde Gas auffing und das Verhältniß der Kohlensäure zum Stickstoff bestimmte. In ähnlicher Weise suchte Gay-Lussac noch 1815 das Kupferoxyd zur Analyse nicht flüchtiger organischer Substanzen anzuwenden und für die Harnsäure das Verhältniß des Kohlenstoffgehaltes zu dem Stickstoffgehalte zu ermitteln; damals gab er auch an, wenigstens schon zwei Jahre früher Chevreul mit dem Gebrauche des Kupferoxydes zu der Zerlegung organischer Körper bekannt gemacht zu haben. Das Kupferoxyd kam jetzt als Hülfsmittel, die Zusammensetzung organischer Verbindungen zu erforschen, mehr und mehr in Gebrauch, auch, wie hauptsächlich Döbereiner 1816 zeigte, als ein vorzügliches zur Analyse stickstofffreier Verbindungen; bereits 1824 konnte Berzelius von der Verbrennung mit Kupferoxyd als der nun allgemein gebräuchlichen Methode zur Analyse organischer Substanzen sprechen. Verschieden war die Art der Ausführung derselben behufs der Ableitung des Gehaltes der zu analysirenden Substanz an den verschiedenen Elementen, worauf wiederum hier nicht einzugehen ist; aber der wesentlichen Verbesserungen, welche Gay-Lussac und Liebig 1824 bei Gelegenheit ihrer gemeinsamen Untersuchung der knallsauren Salze aussannen, ist hier zu gedenken, und der fortwährenden Bemühungen des letzteren Chemikers, das Verfahren einfacher und doch genaue Resultate ergebend zu machen, bis zu der 1831 beschriebenen Vervollkommnung unter Anwendung des noch gebräuchlichen Kaliapparates.

Wenn aber bis zu dem letztbetrachteten Zeitpunkte die Methoden zur Ermittelung der Elementarzusammensetzung organischer

Substanzen stetig verbessert worden waren: rascher noch war vorgeschritten die Kenntniß mannigfaltigster Körper, welche als eigenthümliche der organischen Chemie zugehören. Daran, daß schon eine größere Zahl solcher Körper, und namentlich solcher aus der Classe der Säuren, vor Lavoisier's Reform der Chemie bekannt war, habe ich S. 520 f. einmal mehr erinnert, und der in der nächstfolgenden Zeit, bis 1810 etwa, gemachten Entdeckungen einiger vorzugsweise wichtiger organischer Substanzen oder der da gelungenen Reindarstellung früher bereits bekannter habe ich S. 304 gedacht. Schwieriger wird es für die sich dann anschließende Zeit, auch nur im Allgemeinen eine Vorstellung darüber zu geben, wie rasch die Zahl bekannt werdender organischer Verbindungen wuchs und wie beträchtlich die Berichtigung und Erweiterung der Kenntnisse über solche war, welche schon früher Gegenstände der chemischen Forschung abgegeben hatten. Was man an dem Ende des vorigen Jahrhunderts wußte oder zu wissen glaubte: daß die hauptsächlichsten Bestandtheile der Pflanzen Schleim, Zucker, Stärkmehl, Kleber, Pflanzeneiweiß, verschiedene vegetabilische Säuren, Harz, Gummiharz, Federharz, fettes und flüchtiges Oel, Campher, scharfer Stoff, narkotischer Stoff, Fasergewebe, daß die der Thiere Gallerte, Fett, Eiweiß, Faserstoff, Milchzucker, besondere Säuren u. A. seien, und daß aus diesen Substanzen durch Einwirkung chemischer Agentien andere hervorgebracht werden können, welche ebenwohl von den Verbindungen der Mineralchemie verschieden sind, — Das hatte auch außer den bereits angezeigten Bereicherungen des Wissens mannigfache Erweiterung und Berichtigung gefunden. Zu der Annahme solcher Bestandtheile, wie mehrere der eben genannten, deren jeder einzelne eigentlich eine ganze Classe sich ähnlich verhaltender aber doch unter sich verschiedener Körper bezeichnete, war allerdings noch die ebenso unbestimmte anderer Bestandtheile gekommen, wie z. B. die des s. g. Extractivstoffes der Pflanzen; aber man hatte andererseits doch auch einzelne Körper zu unterscheiden gelernt, welche bis dahin unter derselben Bezeichnung zusammengeworfen worden waren. Auch

an einiges hierher Gehörige habe ich bereits S. 304 erinnert. Doch am Bemerkenswerthesten ist für uns, wie Chevreul von 1811 an das bis dahin unter der allgemeinen Bezeichnung Fett Zusammengefaßte zu sondern: die als chemisch eigenthümlich zu betrachtenden Substanzen, welche in den verschiedenen Arten von Fett enthalten sind und aus denselben erhalten werden können, zu unterscheiden wußte; die Einzelnheiten dieser ihn so lange beschäftigenden Untersuchung: einer der hervorragendsten unter denen, welche überhaupt zur Entwickelung der organischen Chemie ganz vorzugsweise beigetragen haben, müßte ich nicht so gedrängt zusammenzufassen und in solcher Kürze vorzuführen, wie es dem Rahmen des vorliegenden Buches angemessen wäre, und doch würde es nöthig sein, die einzelnen Stufen der vorschreitenden Forschung Chevreul's zu verfolgen, wollte ich ersehen lassen, wie in diesem Chemiker zu dem feinen Unterscheidungssinne Scheele's für die Verschiedenartigkeit von Substanzen das Bestreben hinzukam, sich der Principien klar zu werden und sie festzustellen, auf welchen solche Unterscheidungen beruhen und nach welchen auch Andere sie in ähnlichen Fällen zu machen befähigt seien. Und wie viel gab es noch zu unterscheiden, wie viel andererseits noch bezüglich bis dahin gemachter Unterscheidungen, wo ungleich reine Substanzen als wesentlich verschiedene betrachtet waren, zu berichtigen; für wie viele Substanzen das Eine und das Andere geschah, ist hier nicht aufzuzählen, doch der von Chevreul 1824 angegebenen Methode ist hier zu gedenken, zu prüfen, ob ein Körper aus Einem Individuum bestehe oder ein Gemenge mehrerer sei: der Methode der fractionirten Lösung mit Untersuchung der einzelnen gelösten Portionen, welcher Methode sich später die bewußte Benutzung anderer Arten von fractionirender Behandlung der zu untersuchenden Substanzen, auch die bessere Ausbildung der schon lange in Anwendung gewesenen fractionirten Destillation anschloß.

Darüber, wie vermittelst solcher Verfahren zur Sonderung verschiedener Körper, wie mittelst anderer und durch weitergehende Untersuchungen überhaupt die Zahl der eigenthümlichen organischen

Substanzen, welche natürlich vorkommen, und die der aus den ersteren künstlich darzustellenden vermehrt wurde, kann ich hier keine specielleren Angaben machen. Rasch und in der mannigfaltigsten Weise ging diese Vermehrung schon in den ersten drei Decennien unseres Jahrhunderts vor sich. Die Zahl der Glieder länger bereits bekannter Classen von organischen Verbindungen: der Classe der Säuren z. B. zuzurechnender, war bald gegen früher beträchtlich vergrößert; neue Classen derartiger Verbindungen: die der organischen Basen z. B., wurden entdeckt; mit der Auffindung neuer complicirter, aus wenigstens drei Elementen zusammengesetzter solcher Körper schritt auch die von einfachst, aus nur zwei Elementen zusammengesetzten voran: nach der Erkenntniß, daß länger bekannte flüchtige Oele so einfache Zusammensetzung haben, in dem Nachweis, daß noch andere, von den organischen Verbindungen nicht wohl zu trennende Kohlenwasserstoffe existiren. Verhältnißmäßig wenige nur unter den zahlreichen Untersuchungen, welche damals zur Bereicherung der organischen Chemie beigetragen haben, kann ich jetzt und in späteren Abschnitten dieses Buches namhaft machen.

An den länger bereits bekannten, an den neu entdeckten Verbindungen versuchte sich die Elementaranalyse; und von dem Nachweis an, daß die Zusammensetzung auch der organischen Verbindungen den Gesetzen unterliege, welche die der unorganischen befolgt: daß auch in den ersteren die Elemente nach dem Verhältniß ihrer Atom- oder Verbindungsgewichte oder nach dem Verhältniß von Multiplen dieser Gewichte nach ganzen Zahlen zusammengefügt sind, waren die Chemiker bestrebt, die Zusammensetzungsverhältnisse der verschiedenen organischen Substanzen auch in diesem Sinne zu erkennen. In der Beachtung, wie entfernt diese Verhältnisse oft von einfachen sind und wie die richtige Erkenntniß derselben schwierig sein kann, war es vorzugsweise Berzelius, welcher von Anfang seiner hierauf gerichteten Untersuchungen an darauf ausging und es empfahl (vgl. S. 536), die organischen Atome wo nur thunlich in Verbindungen derselben mit unorganischen zu analysiren und

die Zahl der in den ersteren enthaltenen elementaren Atome auf das unorganische Atom als Einheit zu beziehen; und auch später hob er es eindringlichst hervor, daß zuverlässige Resultate über die atomistische Zusammensetzung organischer Substanzen nur gewonnen werden können unter Feststellung der Verhältnisse, nach welchen diese Substanzen sich mit unorganischen vereinigen, und als die Elementaranalyse leichter ausführbar und häufiger ausgeführt wurde, sprach er ernstliche Befürchtung aus, daß die Vernachlässigung jener Vorsicht der Wissenschaft eine Periode bevorstehen lasse, in welcher gerade die organische Chemie mit vielen aber unsicheren Formeln angefüllt sein werde.

Aber noch ein anderer wichtiger Anhaltspunkt ergab sich für die Feststellung der atomistischen Verhältnisse organischer Substanzen aus der Beachtung, daß in Einklang stehen müsse, was gefunden ist bezüglich Einer und bezüglich anderer, in einfacher Weise die erstere bildender oder aus ihr entstehender. Daran, daß Lavoisier bereits in solchen Vergleichungen eine Controle für die Ermittelung der Zusammensetzung verschiedener Substanzen sah, wurde S. 525 erinnert, und S. 538, daß Berzelius schon 1814 die Vergleichung der atomistischen Formeln organischer Körper als Das hervorhob, was die Entstehung des einen aus einem anderen ersehen lasse. Die Zulässigkeit der Annahmen für die Zusammensetzung solcher Körper ließ sich daran prüfen, ob diese Annahmen mit dem für gewisse Umwandlungen qualitativ und quantitativ Ermittelten in Einklang stehen und es einfach erklären. Eine solche Prüfung bestand das für Alkohol und Aether 1814 u. 1815 (S. 531) Gefundene; die Richtigkeit der der Oxalsäure, der Ameisensäure beizulegenden Zusammensetzung ließ sich prüfen an Dem, was Döbereiner (1816 und 1822) bezüglich der Umwandlung dieser Säuren durch Schwefelsäure fand, die Richtigkeit der dem Alkohol und der Essigsäure zugeschriebenen Formeln an dem von demselben Forscher (1822) bei glattester Ueberführung des ersteren in die letztere (mittelst Platinschwarz) Gefundenen. Selbst für complicirtere chemische Vorgänge ersah man die Nothwendig-

keit, bei der Untersuchung der Veränderungen, welche ein Körper erfährt, neben der Zusammensetzung der ursprünglichen Substanz und der Veränderungsproducte derselben auch das Mengenverhältniß jener und dieser zu ermitteln, um Bürgschaften für die durch die Analyse ergebenen Zahlen und für die Deutung des Vorganges zu gewinnen; Chevreul's Arbeiten über die Fette gaben auch in dieser Richtung ein Muster ab. Aber für viele Fälle, wo die Anwendung solcher Betrachtungen uns jetzt als selbstverständlich erscheint, wurde sie doch erst spät gemacht. Wir denken jetzt nicht mehr daran, wie lange die als sicherste angesehenen Angaben über die dem Rohrzucker, dem Stärkmehl und der daraus zu erhaltenden Zuckerart, dem Milchzucker, dem Gummi u. A. zukommenden Formeln selbst für die Gährung, namentlich aber für den Uebergang einer solchen Substanz in eine andere keineswegs eine einfachere Erklärung gewährten, und daß erst 1834 Liebig unter Berichtigung und besserer Deutung der früher erhaltenen analytischen Resultate Das, was vorher verworren schien, zu Einfachheit brachte.

Außer der Feststellung der atomistischen Formeln beschäftigten die Chemiker aber auch andere Fragen: namentlich die, welche principielle Verschiedenheit den organischen Verbindungen im Gegensatze zu den unorganischen zukomme, und, welche Bestandtheile als nähere in den ersteren enthalten seien. Die Berichterstattung hierüber nehme ich, an das bereits Dargelegte anknüpfend, hier wieder auf.

Von Dem, was die im Vorhergehenden mitgetheilten früheren Aussprüche über die organischen Verbindungen enthielten, ist hier zunächst Eines in's Auge zu fassen: was diese Verbindungen von den unorganischen unterscheide. — Der Ursprung in dem Sinne, ob eine oder die andere Verbindung in dem Pflanzen- oder Thierreich oder ob sie in dem Mineralreiche vorkomme, konnte es nicht sein; wäre es nöthig, Angaben darüber zu machen, daß Dies schon gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts erkannt war, so würde ich noch einmal an Lavoisier's Aeußer-

ung bezüglich der Phosphorsäure (vgl. S. 527) erinnern. — Eine scharfe Unterscheidung war auch danach nicht gegeben, wie die einen und die anderen Verbindungen entstehen. Wenn Berzelius 1811 (vgl. S. 533) meinte, daß nach Art der organischen Verbindungen zusammengesetzte Substanzen sich nur sehr selten aus rein unorganischen durch Anwendung chemischer Hülfsmittel hervorbringen lassen und ihre Bildung der organischen Natur vorbehalten sei, so schloß doch Dies nicht aus, daß einzelne wirklich als organische zu betrachtende Substanzen als doch aus unorganischen durch chemische Hülfsmittel hervorzubringend betrachtet wurden. — Die Art der Zusammensetzung erschien eigentlich damals noch als das sicherste Unterscheidungsmerkmal abgebend: daß die unorganischen Verbindungen immer binär zusammengesetzt seien, die organischen Substanzen hingegen ternäre, quaternäre u. s. w. Verbindungen seien und keine binäre Gliederung haben, wie Berzelius 1811 und 1813 (vgl. S. 533 u. 534 f.) meinte. — Aber alle diese Unterscheidungsprincipien hielten nicht lange vor. Ihrem Ursprung nach und nach der Art der Zusammensetzung, wie man diese zuerst erkannt zu haben glaubte, zu den organischen Substanzen zu rechnende Substanzen wurden als binär zusammengesetzt erkannt. Für eine Pflanzensäure: die Oxalsäure, an welcher Berzelius 1813 (vgl. S. 534 f. u. 538) die eigenthümlich complicirte Zusammensetzung eines organischen Atoms verdeutlichen zu können glaubte, wurde von 1815 an durch Dulong's und Döbereiner's Untersuchungen nachgewiesen und seit 1821 nach Berzelius' Bestätigung anerkannt, daß sie so einfach zusammengesetzt ist wie eine Mineralsäure: in dem Zustande, wie sie in wasserfreien Salzen neben einer Base enthalten ist, nur Kohlenstoff und Sauerstoff enthält. Die frühest bekannten gasförmigen Kohlenwasserstoffe: das Sumpfgas und das ölbildende Gas, hatte man zu den unorganischen Verbindungen gestellt: als binär, aus zwei Elementen zusammengesetzte Verbindungen; aber das in Pflanzen hervorgebrachte Terpentinöl wie das als ihm ähnlich erkannte Erdöl hatte man den organischen Verbindungen

zugerechnet; da wurde für das letztere 1817 durch Saussure, für das erstere 1818 durch Houton-Labillardière nachgewiesen, daß Kohlenstoff und Wasserstoff die einzigen in die Zusammensetzung eingehenden Elemente sind. Während früher für die s. g. blausauren Verbindungen nach der Entstehungsweise derselben durch Zersetzung thierischer Substanzen angenommen worden war, sie seien als der Thierchemie und mit dieser als der organischen Chemie angehörig zu betrachten, gab die Erkenntniß ihrer Zusammensetzung seit Gay-Lussac's, 1815 veröffentlichter Untersuchung Vielen Grund dafür ab, sie seien als Cyanverbindungen und das Cyan selbst als ein aus zwei Elementen nach einfachem Verhältniß zusammengesetzter Körper der unorganischen Chemie zuzutheilen; aber was man damit für die Classification der unorganischen und der organischen Verbindungen gewahrt zu haben glaubte, ging wieder nach einer anderen Seite hin verloren, als Wöhler 1828 entdeckte, daß aus einer da als eine unorganische betrachteten Säure, der Cyansäure, und Ammoniak sich eine eminent organische Verbindung, der Harnstoff künstlich darstellen läßt. Doch mit der Erwähnung der letzteren Entdeckung gehe ich schon über die Zeit hinaus, für welche ich zunächst hier anzugeben habe, welche Unterscheidungsprincipien man für die organischen und unorganischen Verbindungen aufrecht halten zu können glaubte. Daß die Grenze zwischen diesen beiden Abtheilungen oft schwer wahrnehmbar sei, wurde gegen das Ende des zweiten Decenniums unseres Jahrhunderts nicht verkannt. In seinem Handbuch der theoretischen Chemie sprach sich z. B. L. Gmelin 1817 dahin aus, beide Arten von Verbindungen seien streng auseinander zu halten, obgleich bis jetzt deren Unterschied besser gefühlt als definirt werden könne. Für die organischen betrachtete auch er als charakteristisch, daß sie nicht binär gegliedert sondern mindestens ternäre seien, nicht nach so einfachen Verhältnissen der Mischungsgewichte der Elemente zusammengesetzt, wie die unorganischen, nicht wie diese künstlich darstellbar. Auch er rechnete damals und noch später während längerer Zeit solche Verbindungen

wie Sumpfgas, ölbildendes Gas, Cyan u. a. zu den unorganischen.

Was der Zusammensetzung der organischen Verbindungen eigenthümlich sei, wurde indessen auch bald wieder in einer Weise aufgefaßt, welche an Lavoisier's Betrachtung der sauerstoffhaltigen organischen Substanzen als niederer oder höherer Oxydationsstufen zusammengesetzter Radicale (S. 521 f.) anknüpfte. Wie sich Berzelius vorher (S. 533 ff.) über die Constitution der organischen Verbindungen ausgesprochen hatte, ließ sich allerdings eine Annäherung seiner Ansichten an die Lavoisier's nicht erwarten. Fremd geblieben waren die letzteren Berzelius nicht; Dieser scheint vielmehr ursprünglich von ihnen ausgegangen zu sein, denn 1811 *) sprach er von seinen wiederholten aber erfolglosen Versuchen, mittelst der galvanischen Säule das brennbare Radical der vegetabilischen Säuren von dem Sauerstoff abzuscheiden. Diese Ansichten nahm Berzelius 1816 wieder auf, wo auch er **) zwei Arten von Säuren unterschied: solche, die neben Sauerstoff einen unzerlegbaren Körper enthalten — alle diese Säuren mit einfachem Radical nenne man Mineralsäuren —, und solche, deren Radical zusammengesetzt sei. Letztere Säuren werden größtentheils in organischen Körpern: in Thieren und Pflanzen hervorgebracht; bezüglich der Verschiedenheit der Producte der unorganischen und der organischen Natur habe sich ergeben, daß alle sauerstoffhaltigen unorganischen Verbindungen ein einfaches Radical haben, alle solche organischen ein zusammengesetztes, und Säuren mit zusammengesetzten Radicalen und Säuren organischen Ursprungs seien also gleichbedeutende Ausdrücke.

In gleichem Sinne sprach sich Berzelius in der folgenden Zeit aus. In seinem Versuch über die Theorie der chemischen

*) Journal de physique, T. LXXIII, p. 468; auch Gilbert's Annalen der Physik, Bd. XXXVII, S. 471.

**) In seinen Elementen der Chemie der unorganischen Natur, übersetzt von Blumhof, I. Theil, S. 428 u. 569 ff.

Proportionen (1818; vgl. S. 332 f.)*) werden zwar auch die vorher von ihm vertretenen Ansichten vorgebracht, so namentlich, daß die einfachsten organischen Atome aus wenigstens drei Elementen bestehen (von welcher Regel, wie er jetzt zufügte, vielleicht Ausnahmen zu statuiren seien, wenn es sich bestätigen sollte, daß gewisse flüchtige Oele nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen), deren keines in dem Zusammensetzungsverhältniß die Rolle der Einheit zu übernehmen brauche; und mit Rücksicht auf die bei ihm jetzt zu fester Gestaltung gekommene electrochemische Theorie wird nun auch als die unorganischen und die organischen Verbindungen unterscheidend hervorgehoben, daß in den ersteren die Elemente ihren electrochemischen Charakter durchweg beibehalten, in den letzteren ihn kaum erkennen lassen. Aber gerade das dieser Theorie Entsprechende: daß nach ihr alle Verbindungen binäre Gliederung haben müssen, sucht er doch auch für die organischen Verbindungen durchzuführen**): so wie jedes unorganische Oxyd müsse auch jede sauerstoffhaltige organische Substanz als in Sauerstoff und ein organisches Radical electrisch theilbar betrachtet werden, wenn gleich zunächst, namentlich weil die organischen Radicale meistens nicht für sich darstellbar seien, diese electrische Theilung nur in der Vorstellung möglich sei. — Die von Berzelius dann so beharrlich festgehaltene Betrachtung der organischen Verbindungen nach dem Muster der als besser erkannt beurtheilten unorganischen hatte er da schon begonnen, boten sich ihr auch für einzelne Fälle besondere Schwierigkeiten. Ich erinnere daran, daß er damals noch das Atom der Oxalsäure im s. g. wasserfreien Zustande der letzteren als aus H + 12C + 18O bestehend ansah; eine Durchführung der Vergleichung der Salze dieser und anderer Säuren war ihm nur dadurch möglich, daß er in den Formeln der ersteren 1/6 des Atomes der Oxalsäure als 1 Atom anderer Säuren entsprechend hinstellte.

---

*) S. 28, 45, 101 der deutschen Uebersetzung.

**) Daselbst, S. 104.

Bei solchen Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen: daß in den sauerstoffhaltigen sich zusammengesetzte Radicale annehmen lassen, blieb Berzelius bis um 1830 stehen, ohne jedoch auf eine speciellere Betrachtung dieser hypothetischen Radicale einzugehen noch etwa das nämliche Radical in verschiedenen Verbindungen aufzusuchen. An Dem, was er bereits 1816*) ausgesprochen hatte, hielt er immer noch fest: dasselbe Radical sei nur nach Einem Verhältnisse der Vereinigung mit Sauerstoff fähig, und mit dem Hinzukommen von Sauerstoff werde auch immer die Zusammensetzung des Radicals abgeändert. Bei einer solchen Auffassung bot eine besondere Beachtung des letzteren wenig Interesse, und wenn auch für die später ausgebildete Radicaltheorie immer noch ein Keim bewahrt war, kam dieser doch gegen 1830 noch nicht zu weiterer Entwickelung.

Ohne erheblicheren Einfluß auf die Betrachtung, daß in eigentlichen organischen Verbindungen Atomgruppen enthalten sein mögen, die sich bezüglich der Vereinigung elementaren Atomen ganz ähnlich verhalten, war auch Das geblieben, was über die Existenz solcher Atomgruppen in Verbindungen erkannt worden war, welche man zwar ursprünglich nach ihrer Entstehungsweise der Thier- oder der Pflanzenchemie und damit der organischen Chemie zugetheilt hatte, nach Bekanntschaft mit der einfacheren Zusammensetzung derselben aber zu den unorganischen Körpern rechnete oder doch als an der Grenze zwischen diesen und den organischen stehend ansah. Die Existenz derartiger und zwar für sich darstellbarer Atomgruppen erschien von 1815 an fast Allen als nachgewiesen durch das über die Blausäure und die Verbindungen derselben bekannt Gewordene, und Einzelnen als wahrscheinlich gemacht durch das bei der Untersuchung der oxalsauren Salze Gefundene. Gay-Lussac hob 1815 bei der Veröffentlichung seiner Forschungen über das Cyan**) die Ana-

*) A. S. 547, Anmerk.** a. O., S. 569 ff.

**) Annales de chimie, T. XCV, p. 136.

logie desselben mit dem Chlor und dem Jod hervor: daß das Cyan als zusammengesetztes Radical nach dem nämlichen Volumverhältniß eine Wasserstoffsäure bilde, wie die beiden unzerlegbaren Radicale, daß die Verbindungen aller dieser Radicale mit Metallen analoge seien; eine besondere Benennung, nicht eine wie für gewöhnliche Verbindungen die Zusammensetzung angebende, gebühre dem in der Blausäure mit Wasserstoff vereinigten Radical, da es, obgleich zusammengesetzt, sich doch wie ein einfacher Körper verhalte, und gerade unter diesem Gesichtspunkt eröffne die Bekanntschaft mit dem Cyan ein neues Untersuchungsgebiet. Große Erwartungen knüpften Einzelne sofort an diese Erkenntniß; so 1816 derjenige Forscher, welcher zuerst (vgl. S. 460) in den Ammoniaksalzen die Existenz eines zusammengesetzten Metalles annahm. Ampère nahm damals*) auf die von Gay-Lussac zuerst erfaßte Theorie der Körper Bezug, welche zwar zusammengesetzt sind aber sich doch wie unzerlegbare verhalten und zwar wie solche, welche man als die die Verbrennung unterhaltenden bezeichne; zwei derartige Körper kenne man: das Cyan und die Kohlensäure (vgl. S. 492), aber die Auffindung noch anderer sei sehr wahrscheinlich.

Doch nach solchen und speciell nach den etwa in einfacheren organischen Verbindungen mit Sauerstoff u. A. vereinigten Radicalen wurde in der nächstfolgenden Zeit nicht einmal gesucht. Bevor ich darlege, wie ein Interesse für Betrachtungen in dieser Richtung wieder erwuchs, habe ich einer anderen Auffassung zu gedenken, welche von 1815 an mehreren Chemikern als eine nützliche oder der Wahrheit entsprechende erschien: daß die Atome organischer Verbindungen als nähere Bestandtheile einfacher zusammengesetzte, als unorganische angesehene Atome oder auch solche Atome neben elementaren enthalten. An eine alte Ansicht über die Constitution der organischen Körper lehnte diese Auffassung an: daß in ihnen das brennbare und das wässerige

*) Annales de chimie et de physique, T. II, p. 12.

Princip enthalten seien (vgl. S. 520). Wo Lavoisier in seinem Traité de chimie (1789) von der geistigen Gährung handelte, sprach er sich darüber aus, wie schwer es ihm gewesen sei, von dieser Vorstellung abzugehen, nicht mehr fertig gebildetes Wasser sondern nur die Elemente des Wassers als mit Kohlenstoff zu Zucker vereinigt zu betrachten. Aber diese Vorstellung drängte sich, wenn auch nur als eine formal zulässige, später wieder vor. Auf sie nahmen in diesem Sinne, ohne daß sie sie als der Wahrheit entsprechend anerkennen wollten, Gay-Lussac und Thénard 1810*) bei der Veröffentlichung ihrer Untersuchungen über die Zusammensetzung organischer Körper (vgl. S. 530) Bezug, und sie unterschieden da Körper, welche außer Kohlenstoff nur Wasser oder außerdem noch Sauerstoff oder Wasserstoff enthalten. Daß man die Essigsäure als aus Kohlenstoff und Wasser, und nach welchem Volumverhältniß der gasförmigen Bestandtheile, betrachten könne, erörterte Gay-Lussac 1814**), und von noch größerem Einflusse war, wie er 1815 (vgl. S. 531) sich darüber aussprach, daß und nach welchem Volumverhältnisse sich der Alkohol und der Aether als aus ölbildendem Gas und Wasserdampf, der Zucker als aus Kohlenstoffdampf und Wasserdampf bestehend ansehen lasse. Mit mehr Zuversichtlichkeit suchte Döbereiner 1816***) nachzuweisen, welche einfachere Bestandtheile: Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sumpfgas u. A., in organischen Verbindungen enthalten seien: daß (nach s. g. Aequivalenten-Schreibart) die wasserfreie Oxalsäure $CO + CO^2$, der Zucker $CO^2 + CH^2$, der Alkohol $CO^2 + 3CH^2$ sei, und Andere brachten dann ähnliche, für denselben Körper öfters zu verschiedenen Resultaten führende Speculationen vor. Vor solchen Vorstellungen, als unsicheren und nicht durchzuführenden, warnte Berzelius schon 1818 in seinem Versuche über die Theorie der chemischen Proportionen und später

*) Recherches physico-chymiques, T. II, p. 322.

**) Annales de chimie, T. XCI, p. 148.

***) Schweigger's Journal für Chemie und Physik, Bd. XVI, S. 105; Bd. XVII, S. 188.

wiederholt: so als Döbereiner 1822 seine Ansichten über die Constitution der Ameisensäure (sie sei wasserfrei HO + 2CO) und mehrere Pflanzensäuren dargelegt hatte; er gestand ihnen ein gewisses Interesse zu, sofern sie für die Zusammensetzung mancher Körper einen faßlichen und leicht zu behaltenden Ausdruck abgeben, aber sie seien nicht anwendbar bei der Mannigfaltigkeit der aus wenigen Elementen sich zusammensetzenden organischen Verbindungen und unvereinbar mit der electrochemischen Theorie.

Eine erhöhte Bedeutung gewann aber bald die Lehre, daß der Aether und der Alkohol aus ölbildendem Gas und Wasser bestehen. Für den Aether war seit 1815 festgestellt, daß er sich aus dem Alkohol durch Austreten von Wasser aus diesem bildet. Für andere Aetherarten, an deren Zusammensetzung die zu der Darstellung derselben angewendete Säure Antheil nimmt, galt damals noch die Meinung, sie setzen sich aus Alkohol und Säure zusammen, und streitig war nur, ob diese Substanzen getrennt in den s. g. zusammengesetzten Aethern als nähere Bestandtheile derselben enthalten seien, oder nur ihren Elementen nach und zu Einem Ganzen vereinigt. Zweifel an der, auch von Gay-Lussac 1814 noch getheilten Ansicht, daß die Aether der Chlor- und der Jodwasserstoffsäure sich einfach aus diesen Säuren und Alkohol zusammensetzen, kamen aber in demselben Jahre diesem Forscher, als er die Dampfdichten jener Aetherarten bestimmt hatte. Daß der Chlorwasserstoffsäureäther sauerstofffrei ist und als eine Verbindung von ölbildendem Gas und Chlorwasserstoffsäure betrachtet werden kann, zeigten dann, 1816, Robiquet und Colin. Die mit Sauerstoffsäuren dargestellten zusammengesetzten Aether hielt man noch für bestehend aus Alkohol und wasserfreier Säure oder — was Berzelius 1825 als das Wahrscheinlichere ansah — aus Aether und Säurehydrat.

Daß das Wasser, über dessen Vereinigtsein mit Aether zu Alkohol oder mit wasserfreier Säure zu Säurehydrat die Ansichten auseinandergingen, in solchen zusammengesetzten Aethern gar nicht vorhanden ist, zeigten Dumas und Boullay

d. J. 1828 in einer Untersuchung*), deren Resultate von der größten Wichtigkeit für die Entwickelung der organischen Chemie gewesen sind. Zu dieser Erkenntniß kamen sie durch genauere Analysen der Aether der salpetrigen Säure und mehrerer Pflanzensäuren; sie bestätigten sie durch die Bestimmung der Dampfdichten und durch die Ermittelung der Gewichtsverhältnisse zwischen dem in solchen Aethern neben wasserfreier Säure Enthaltenen und dem bei Zersetzung mit wässerigem Alkali zu erhaltenden Alkohol. Der theoretischen Deutung der Resultate legten sie Gay-Lussac's Ansicht zu Grunde, daß der Aether ein erstes, der Alkohol ein zweites Hydrat des ölbildenden Gases sei. Das letztere verhalte sich wie eine starke Base, ganz ähnlich wie das Ammoniakgas, und C^4H^4 (wiederum nach der s. g. Aequivalenten-Schreibart) sättige eben so viel Säure wie NH^3, gehe eben so wie dieses Verbindungen mit Säuren ein, zusammen mit 1 Aeq. Wasser in die Vereinigung mit wasserfreien Sauerstoffsäuren.

Eine Parallelisirung organischer Verbindungen mit unorganischen, eine Umfassung einer großen Gruppe der ersteren unter einem einheitlichen Gesichtspunkte war hier gegeben, wie sie in der Chemie kaum je vorher da gewesen war, und Beachtung wurde dieser Auffassung in gebührendem Maße zu Theil. Zustimmung nicht überall; speciell nicht bei Berzelius, welcher sofort in seinem Jahresberichte hervorhob, daß solche Vergleichungen, wenn auch schematisch zulässig, doch den Eigenschaften der Körper — den so ganz verschiedenen des ölbildenden Gases und des Ammoniaks — zu wenig Berücksichtigung schenken und bei deren Beachtung zu wenig Unterstützung dafür finden, daß man die ihnen entsprechenden Formeln für die da behandelten organischen Verbindungen als wirklich die Constitution derselben angebend ansehen dürfe. Eine Reaction gegen diese Betrachtungsweise machte sich auch bald geltend, welche an schon früher aufgestellte Behauptungen anknüpfen konnte. Dumas und

*) Annales de chim. et de phys., T. XXXVII, p. 15.

Boullay verglichen einen zusammengesetzten Bestandtheil organischer Substanzen, das ölbildende Gas, mit einem zusammengesetzten unorganischen Körper, dem Ammoniak, als sich analog verhaltend. Die Ansicht, welche dieser Betrachtungsweise entgegengestellt wurde, beruhte auf der Vergleichung zusammengesetzter Bestandtheile oder Radicale mit unzerlegbaren Körpern als sich ähnlich verhaltender.

Die Entwickelung dieser Ansicht in derjenigen Weise, in welcher dieselbe einen so mächtigen Einfluß auf die Ausbildung unserer Wissenschaft ausgeübt und zu Resultaten geführt hat, die bei abermaligen Umgestaltungen der chemischen Lehren in das dann für richtig Gehaltene übergingen und jetzt noch in vielen Fällen für die Angabe der Constitution organischer Verbindungen in Anwendung sind, — diese spätere Entwickelung der Radicaltheorie begann bald nach 1830. Mit den anderen damals vertretenen Vorstellungen über die Constitution der organischen Verbindungen hatte sich diese Theorie zu messen, in der Deutung der Beziehungen zwischen verschiedenen Körpern und auch in der Erklärung, auf was die chemische Verschiedenheit solcher Verbindungen beruhe, die aus denselben Elementen nach dem nämlichen Verhältnisse zusammengesetzt sind. Daß es solche Verbindungen gebe, war erst gegen 1830 zu voller Anerkennung gekommen; die Berichterstattung darüber, wie diese Erkenntniß gewonnen wurde, ist hier einzuschalten.

Daß die Ungleichartigkeit der verschiedenen Körper beruhe auf ungleicher Zusammensetzung derselben: aus verschiedenen Elementen oder aus den nämlichen Elementen nach verschiedenem Verhältnisse derselben, war die gegen das Ende des vorigen und in dem Anfang unseres Jahrhunderts allgemein angenommene Lehre. Für einzelne Substanzen, namentlich für Kalkspath und Arragonit (vgl. S. 398 ff.), war zwar bei wesentlich verschiedener Krystallform die qualitative und quantitative Zusammensetzung gleich gefunden, aber ohne daß deßhalb die Gültigkeit jener Lehre in Zweifel gezogen worden wäre. Ohne Einfluß

blieb, daß Thénard und Biot 1807 (vgl. S. 403) mit Bezugnahme auf die eben genannten Mineralien von der Möglichkeit sprachen, daß dieselben kleinsten Theilchen von Bestandtheilen sich nach dem nämlichen Verhältnisse in verschiedener Weise vereinigen können. Keine Beachtung fand die von Steffens 1813 ausgesprochene, von ihm selbst bald wieder zurückgenommene Vermuthung*), in dem einen dieser Mineralien könne eine sauerstoffreichere Säure des Kohlenstoffs mit einer niedrigeren, in dem anderen eine sauerstoffärmere Säure mit einer höheren Oxydationsstufe des Erdmetalls verbunden sein.

Zu der Bekanntschaft mit Körpern von gleicher Elementarzusammensetzung, welche Verschiedenheit physikalischer Eigenschaften zeigen, kam aber auch die mit solchen, deren chemisches Verhalten ein verschiedenes ist. Von 1811 an hatten Berzelius, H. Davy u. A. wahrgenommen, daß gewisse Substanzen: antimonsaure Salze, Zirkonerde, Chromoxyd z. B., nach dem Entwässern stärker erhitzt erglimmen und nun viel größeren Widerstand gegen die Einwirkung chemischer Agentien zeigen als vorher; eine Erklärung hiefür glaubte Berzelius 1818 bei der Entwickelung seiner electrochemischen Theorie durch die Annahme zu geben, die Ausgleichung der entgegengesetzten Electricitäten zwischen den Bestandtheilen solcher Verbindungen könne eine weniger vollständige oder eine vollständigere sein (vgl. S. 512). Das Umgekehrte: daß gewisse Silicate krystallisirt durch Säuren nicht, wohl aber nach vorausgegangener Schmelzung zersetzt werden, beobachtete dann Kobell 1825. Aber auch in solchem ungleichen chemischen Verhalten gleich zusammengesetzter Verbindungen fand man noch keinen Grund, diese als wirklich chemisch verschiedene Körper zu betrachten. Die Gültigkeit der älteren Lehre blieb im Allgemeinen anerkannt, selbst als für einfachste Verbindungen tiefer gehende Verschiedenheit des chemischen Verhaltens bei gleicher Zusammensetzung nachgewiesen

---

*) Handbuch der Oryktognosie, Bd. II, S. 116 u. 293; vgl. Schweigger's Journal für Chemie und Physik, Bd. XXVI, S. 364.

war. Daß man bisher für das aus dem Zinn mittelst Salpetersäure zu erhaltende und für das aus dem Spiritus fumans Libavii auszuscheidende Oxyd jenes Metalles gleiche Zusammensetzung angenommen habe, mit welcher Ansicht das ungleiche chemische Verhalten der beiden Präparate in Widerspruch stehe, hatte Berzelius 1812 dahin berichtigen zu sollen geglaubt, daß das erstere 2-, das letztere aber $^{3}/_{2}$mal so viel Sauerstoff enthalte als das Zinnoxydul; aber was Gay-Lussac 1816 als wahrscheinlicher betrachtete: die gleiche Zusammensetzung des nach beiden Weisen erhaltenen Zinnoxydes, setzte Berzelius selbst 1817 außer Zweifel. Dieses unerwartete Resultat ließ ihn da noch einmal untersuchen, ob die früher wahrgenommene Ungleichheit des chemischen Verhaltens diesen zwei Arten von Zinnoxyd wirklich zukomme; er fand sie bestätigt, und daß sie selbst nach dem Eingehen des einen und des anderen Oxydes in Verbindungen fortbesteht. Als zwei chemisch verschiedene Körper, nicht etwa so wie das Chromoxyd vor und nach dem Glühen ungleich sich verhaltend, seien diese beiden Arten Zinnoxyd zu betrachten, urtheilte damals Berzelius; als eine sehr merkwürdige Thatsache hob er Dies auch in der nächstfolgenden Zeit hervor, aber doch nur als eine unerklärbare Ausnahme von Dem, was er immer noch als das Gesetzliche betrachtete.

Berzelius, vorsichtig und mißtrauisch bezüglich der Annahme gleicher atomistischer Zusammensetzung bei chemisch verschiedenen Körpern, trat zu jener Zeit noch nicht den Ansichten Solcher zu, welche unter der Voraussetzung, daß derartige Körper von gleicher Zusammensetzung existiren, sich über die Ursache der chemischen Verschiedenheit in allgemeinerer oder bis ins Einzelne gehender Weise äußerten. Gay-Lussac hatte schon 1814*) an die Erwähnung, die Zusammensetzung der (s. g. wasserfreien) Essigsäure sei nicht merklich von der der Holzfaser verschieden, die Bemerkung geknüpft, es sei Dies ein neuer Beweis dafür, daß die Anordnung der kleinsten Theilchen in einer Verbindung

*) Annales de chimie, T. XCI, p. 149.

von dem größten Einfluß auf den chemischen Charakter der letzteren sei, und zu dieser Schlußfolgerung führen auch Zucker, Gummi und Stärkmehl, welche Substanzen gleichfalls sehr verschiedene Eigenschaften besitzen, obgleich sie aus denselben Elementen nach dem nämlichen Verhältnisse zusammengesetzt seien. Diesem Einflusse schenkte Chevreul Beachtung, als er 1818 *) definirte, was unter den zusammengesetzten Körpern als eine Species zu betrachten sei: eine aus den nämlichen Elementen nach dem nämlichen Verhältniß und in der nämlichen Anordnung gebildete Substanz. Etwas Bestimmteres über die Anordnung der Elemente in Verbindungen von gleicher atomistischer Zusammensetzung wurde da noch nicht angegeben. Ohne Beachtung blieb, was 1819 **) Kastner und Meinecke darlegten: der Erstere, daß mehrere organische Verbindungen nach gleichem Verhältniß aus elementaren Atomen aber aus verschiedenen näheren Bestandtheilen zusammengesetzt sein können, Stärkmehl (nach s. g. Aequivalenten-Schreibart) $2C + 2HO$, Gummi $CH + CO + HO$, Zucker $CH^2 + CO^2$ solche Verbindungen von der gemeinsamen Formel $C^2H^2O^2$ seien; der Letztere, daß oxalsaure Oxyd- und kohlensaure Oxydulsalze derselben Metalle gleiche Elementarzusammensetzung besitzen können. Das waren einerseits Vermuthungen, vor welchen Berzelius (vgl. S. 551 f.) als unzulässigen warnte und für welche selbst die vorausgesetzte Gleichheit der Elementarzusammensetzung gewisser Körper bestreitbar war, und andererseits Speculationen, welchen die Unterstützung durch Thatsachen fehlte.

Zu solchen noch unreifen Vorstellungen über die Existenz von Verbindungen, die wir jetzt als metamere benennen, waren aber auch schon Vermuthungen über die Existenz jetzt als polymere bezeichneter Körper gekommen. Daran zu glauben, daß es chemisch verschiedene Verbindungen geben könne, welche in ihren kleinsten Theilchen dieselben elementaren Atome in dem

*) Dictionnaire des sciences naturelles, T. X, p. 522.

**) Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys., Bd. XXVI, S. 257 u. 365.

nämlichen Verhältniß aber in ungleicher Anzahl enthalten, hätte schon frühe Veranlassung bieten können, wie Einzelne darüber dachten, daß nicht immer der einfachste Ausdruck des Atomverhältnisses angebe, wie viele elementare Atome zu 1 At. Atom einer Verbindung enthalten seien. Dalton sah es schon 1814 (vgl. S. 370) als möglich an, das Atom des ölbildenden Gases könne 2C + 2H (C = 6, H = 1) sein. Berzelius, welcher für unorganische Verbindungen Dalton's Ansicht so lebhaft widersprach (vgl. daselbst), theilte sie doch für die als organische zu betrachtende; die Möglichkeit multipler Formeln gestand er implicite 1815 zu, wenn er sagte *), die Zahlen der in 1 At. einer organischen Substanz enthaltenen elementaren Atome seien keineswegs nothwendig durch den einfachsten Ausdruck des Verhältnisses gegeben, 1 At. Stärkmehl müsse nicht aus 7C + 13H + 6O (welches Verhältniß er damals für diese Substanz aus seinen Versuchen folgerte; C = 6, H = 0,5; O = 8) bestehen, sondern könne auch das Dreifache hiervon enthalten. Die Möglichkeit der Existenz verschiedener zusammengesetzter Atome, deren Formeln verschiedene Multipla eines und desselben Ausdrucks für das einfachste Verhältniß sind, wäre daraus zu folgern gewesen. Diese Folgerung wurde indessen noch nicht gezogen; namentlich für einfachere Verbindungen blieb man noch bei den einfachsten Formeln, und Thomson stand 1820 **) ziemlich allein mit der bestimmt aufgestellten Behauptung, das ölbildende Gas sei 2C + 2H (C = 6, H = 1). — Der Erkenntniß polymerer Beziehungen näherte sich damals Dalton; bei der Untersuchung der bei Zersetzung des Oels durch starke Hitze entstehenden Gase fand er darin einen wie ölbildendes Gas mit Chlor verbindbaren Kohlenwasserstoff, bezüglich dessen er vermuthete, 2 At. des ersteren Gases möchten in 1 At. des neuen Kohlenwasserstoffs enthalten sein, und noch bestimmter sprach er diese Vermuthung, nachdem inzwischen (1821) Versuche von

*) Annals of Philosophy, Vol. V, p. 273.

**) Daselbst, Vol. XVI, p. 251.

W. Henry die Existenz eines solchen höheren Kohlenwasserstoffs auch in dem Steinkohlengas nachgewiesen hatten, in einer Nachschrift zu jener Untersuchung aus.*) Doch blieb es noch unsicher, wie die hier erhaltenen Resultate richtig zu deuten seien.

Wie wenig hatte aber alles Vorausgegangene selbst hervorragendste Chemiker um diese Zeit dafür vorbereitet, an gleiche Zusammensetzung bei chemisch ganz verschiedenen Körpern zu glauben! Als Wöhler 1822 die Cyansäure in den Salzen derselben analysirt hatte und Liebig gemeinsam mit Gay-Lussac 1824 die nämliche Zusammensetzung für die in den knallsauren Salzen enthaltene Säure fand, war der Zweifel an der Richtigkeit des einen oder des anderen Resultates überwiegend. Nicht bei Gay-Lussac, welcher sich 1824 nach der Beachtung der Identität der Zusammensetzung dahin aussprach, für die mit so verschiedenen Eigenschaften begabten Salze der beiden Säuren sei anzunehmen, daß in ihnen die Elemente in verschiedener Weise verbunden seien. Wohl aber bei Berzelius; Dieser urtheilte, daß aus der Verschiedenheit der Eigenschaften unzweifelhaft eine Verschiedenheit der Zusammensetzung folge. Das wurde als das Wahrscheinlichere angesehen und bis 1826 als unentschieden, welche von den beiden Säuren einen kleineren Sauerstoffgehalt habe. Da erst war das zuerst erlangte Resultat durch erneute Untersuchungen Wöhler's und Liebig's so bestätigt, daß auch Berzelius in seinem Jahresbericht für 1826 meinte, es sehe so aus, als hätten die Salze beider Säuren wirklich gleiche Zusammensetzung aber verschiedene Eigenschaften.

Ein anderes Beispiel dafür, daß Solches statthaben kann, hatte um diese Zeit Faraday kennen gelehrt. Bei seiner Untersuchung der durch starke Compression des Oelgases verdichteten

*) Dalton's Abhandlung über Oel und die daraus durch Hitze zu erhaltenden Gase wurde der Literary and Philosophical Society zu Manchester im October 1820 vorgelegt, in den Memoiren dieser Gesellschaft (Vol. IV) 1824 veröffentlicht. Die Nachschrift ist vom Mai 1823 datirt. Vgl. W. C. Henry's Memoirs of the Life and Scientific Researches of J. Dalton (London 1854), p. 145.

Flüssigkeit*) schied Dieser einen darin enthaltenen, bei mittlerer Temperatur unter gewöhnlichem Druck gasförmigen Kohlenwasserstoff ab, welcher bei gleicher Elementarzusammensetzung mit dem ölbildenden Gas ein doppelt so großes specif. Gewicht besitzt und wie dieses Gas sich nach gleichen Volumen mit Chlor zu einer ölartigen Verbindung vereinigt, die aber auf dieselbe Menge Chlor zweimal so viel Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, als das Oel des ölbildenden Gases. Faraday knüpfte an die Feststellung dieses Resultates die Erwartung, daß man jetzt, auf die Existenz von Körpern aufmerksam gemacht, welche bei gleicher Elementarzusammensetzung doch verschiedene Eigenschaften zeigen, solche noch häufiger kennen lernen werde; auch an die Knallsäure und die Cyansäure erinnerte er als hierher gehörig. — Auch da noch war Berzelius nicht überzeugt davon, daß es solche Körper gebe, bei welchen nicht das Verhältniß sondern nur die Anzahl der in die Zusammensetzung je eines Atomes eingehenden elementaren Atome ungleich sei. In seinem Jahresbericht für 1825 und noch später sprach er sich dahin aus, man dürfe Dies, was namentlich für die organische Chemie von so großer Wichtigkeit wäre, nur auf Grund strengster Prüfung und des sicheren Nachweises einer größeren Zahl von Fällen zugestehen, und gerade für Kohlenwasserstoffe könne man wohl bei weniger einfachen atomistischen Verhältnissen die Zusammensetzung nahezu übereinstimmend finden, ohne daß sie wirklich die nämliche sei.

Faraday's Erwartung ging aber bald in Erfüllung. Zunächst waren es die Phosphorsäure und Verbindungen derselben, für welche Thatsachen erkannt wurden, die man als hierher gehörig betrachtete. Was Gay-Lussac 1816 wahrgenommen hatte: daß ein Kalisalz dieser Säure sich nach dem Glühen wie ein schwerlösliches, einmal gelöst wie ein leichtlösliches Salz verhalte, war zwar von ihm noch als auf Verstärkung oder Aufhebung des Zusammenhaltes zwischen den

*) Philosophical Transactions f. 1825, p. 440.

kleinsten Theilchen des nämlichen Salzes beruhend gedeutet worden. Aber als Engelhart 1825 die Reaction der freien Phosphorsäure gegen Eiweißlösung anders als vorher Berzelius gefunden hatte, ergab sich bei gemeinsamen Versuchen Beider, daß eine frisch bereitete Lösung vorher geglühter Phosphorsäure anders reagirt, als länger aufbewahrte, und Berzelius warf da die Frage auf, ob das Eingehen der Phosphorsäure in eine Verbindung mit Wasser die Ursache der Veränderung des Verhaltens sein möge. Dann fand Clark 1828, daß das gewöhnliche phosphorsaure Natron nach dem Glühen mit Silberlösung einen Niederschlag von anderer Farbe und anderer Zusammensetzung giebt als vorher, und daß aus der Lösung des geglühten Salzes nicht das ursprüngliche sondern ein phosphorsaures Natron von anderer Form und anderer Zusammensetzung krystallisirt; er ermittelte, daß der Uebergang des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons in das neue, als pyrophosphorsaures bezeichnete Salz auf dem Austreiben einer bei mäßigerem Erhitzen noch rückständig bleibenden kleinen Menge Wasser beruht, bezüglich dessen er es als möglich ansah, daß es in dem gewöhnlichen Salz nur seinen Elementen nach, nicht fertig gebildet enthalten sei. Daran schlossen sich weitere Wahrnehmungen von Berzelius, von Gay-Lussac über ungleiche Reactionen der Phosphorsäure, je nachdem die Lösung der geglühten Säure frisch bereitet oder länger aufbewahrt, je nachdem die Säure aus gewöhnlichem oder geglühtem Natronsalz ausgeschieden ist. Stromeyer, welcher 1830 die Verschiedenheit der gewöhnlichen Phosphorsäure und der Pyrophosphorsäure ausführlicher untersuchte, betrachtete diese als auch darin sich zeigend, daß die beiden Säuren sich mit Basen nach charakteristisch verschiedenen (von ihm jedoch noch nicht richtig ermittelten) Verhältnissen zu neutralen Salzen vereinigen; daß die beiden Säuren auch quantitativ gleich zusammengesetzt sind, war da außer Zweifel gesetzt, wenn auch nur wenig erklärt mit dem Ausspruch, daß die Verschiedenheit auf der ungleichen Art der Vereinigung der Bestandtheile und auf der ungleichen Verdichtung bei der Verbindung derselben beruhe.

Zu dieser Zeit, wo die so sich befestigende Erkenntniß verschiedener Arten von Phosphorsäure dazu beitrug, die Chemiker mit dem Gedanken vertrauter zu machen, daß wirklich verschieden sich verhaltende Verbindungen dieselbe Elementarzusammensetzung besitzen können, und wo auch Stromeyer die Wichtigkeit dieser Erkenntniß namentlich für die organische Chemie hervorhob, kam noch ein, der letzteren unzweifelhaft zugehöriges Beispiel den bereits vorliegenden hinzu, und es gab den nächsten Anstoß zu der seitdem allgemeinen Anerkennung solcher Verbindungen. Für eine seit 1819 als eigenthümlich unterschiedene Pflanzensäure, die nachher als Traubensäure bezeichnete, fand Gay-Lussac 1826, daß sie sich fast genau nach demselben Verhältniß mit Basen vereinigt, wie die Weinsäure, und Berzelius 1830, daß beiden Säuren außerdem auch die nämliche Elementarzusammensetzung zukommt. Da*) sagte sich Berzelius los von Dem, was lange als Axiom in der Chemie angenommen worden sei: daß Körper von gleicher qualitativer und quantitativer Zusammensetzung nothwendig auch gleiche chemische Eigenschaften haben müssen. Für einzelne solche Verbindungen sei es durch Faraday's Untersuchung (S. 559 f.) wahrscheinlich gemacht, daß ihre Atome ungleiche Anzahlen derselben und nach dem nämlichen Verhältnisse vereinigten elementaren Atome enthalten; aber auch solche seien bekannt geworden, wo diese Erklärung nicht anwendbar sei: zu den verschiedenen Arten Zinnoxyd seien noch die Cyansäure und die Knallsäure, dann die verschiedenen Arten der Phosphorsäure, endlich in entscheidendster Weise die Weinsäure und die Traubensäure gekommen, deren Salze bei Zusammensetzung aus Säure, Base und Wasser nach dem nämlichen Verhältniß auch ungleiche Krystallform zeigen. Die Lehre vom Isomorphismus gewinne jetzt eine Ergänzung: könne einerseits die nämliche Anzahl Atome verschiedener Elemente in gleicher Weise zusammengefügt Verbindungen von

*) Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, Bd. XIX, S. 326; Jahresbericht, XI. Jahrgang (für 1830), S. 44.

gleicher Krystallform hervorbringen, so sei jetzt nachgewiesen, daß auch die nämliche Anzahl Atome derselben Elemente in ungleicher Weise zusammengefügt Verbindungen von ungleicher Krystallform und verschiedenen chemischen Eigenschaften entstehen lassen kann. Verbindungen der letzteren Art nannte Berzelius jetzt isomere, und bald nachher (in seinem Jahresbericht für 1831) unterschied er noch polymere und metamere Verbindungen in den seitdem gebräuchlichen Bedeutungen dieser Bezeichnungen.

Die Erklärung der Existenz isomerer Verbindungen wurde nun namentlich für die organische Chemie von Wichtigkeit. Dumas äußerte sich über diesen Gegenstand 1831*). Er hielt daran fest, daß die Atome organischer Substanzen als aus binären Verbindungen zusammengesetzt zu betrachten seien; leicht lasse sich dann die Existenz isomerer organischer Körper begreifen, da die dasselbe Atomgewicht besitzenden sich als aus verschiedenen binären Verbindungen hervorgebracht denken lassen, während in denen von ungleichen Atomgewichten dieselben Verbindungen mehr oder weniger verdichtet seien. Die binäre Zusammenfügung der Atome organischer Substanzen aus einfacheren Verbindungen entspreche auch am Besten der electrochemischen Theorie, welcher Dumas damals noch rückhaltlos zustimmte; man habe anzunehmen, daß diese Substanzen meistens den Kohlenstoff in zwei verschiedenen Zuständen in sich enthalten, als electropositives Element in der einen, als electronegatives in der anderen der beiden eine solche Substanz zusammensetzenden binären Verbindungen. — Diese Ansichten entwickelte Dumas dann noch 1834 in dem V. Bande seines Handbuches der angewandten Chemie. Auch da erkannte er noch die electrochemische Theorie an, und daß die Annahme, chemische Verbindung könne nur zwischen zwei mit den entgegengesetzten Electricitäten begabten Körpern statthaben, die genügendste Erklärung der Thatsachen abgebe.

---

*) In seinem an Ampère gerichteten Schreiben über die Isomerie: Annales de chim. et de phys., T. XLVII, p. 324.

Er sei bestrebt, diese Grundlage der unorganischen Chemie in die organische überzutragen. Nur nach ihrer Entstehungsweise: in organisirten Körpern oder durch künstliche Umwandlung so entstandener Substanzen, seien die organischen Verbindungen von den unorganischen verschieden; eine scharfe Trennung beider erscheine ihm nicht als möglich, und unzulässig sei es, die ersteren als in wesentlich anderer Art, als die letzteren, zusammengesetzt zu betrachten. Charakteristisch sei jedoch für viele organische Substanzen etwas bei unorganischen nur seltener Vorkommendes: das Zusammengesetztsein aus zwei in verschiedenen electrischen Zuständen befindlichen binären Verbindungen, welche ein gemeinsames Element einerseits als positiven, andererseits als negativen Bestandtheil enthalten. Es würde zu weit führen, darauf einzugehen, wie Dumas seine Ansicht an einzelnen Substanzen erläuterte; nicht in weiterer Verfolgung dieser Auffassung verwirklichte sich die da von ihm ausgesprochene Erwartung, daß bei vorschreitender Entwickelung der Chemie die noch zwischen den organischen und den unorganischen Substanzen aufgerichtete Scheidewand fallen und gerade das bezüglich der ersteren Erkannte für das ganze Gebiet der Chemie zu ausgedehnterer Anwendung kommen werde.

Der in den ersten Jahren nach 1830 von Vielen getheilten Ansicht, daß die Atome organischer Substanzen aus einfacheren binären zusammengesetzt seien, — dieser Ansicht trat nun die andere gegenüber, organische und unorganische Verbindungen seien in der Art als analog constituirte aufzufassen, daß zusammengesetzte Radicale in den ersteren an der Stelle von unzerlegbaren Körpern in den letzteren stehen. Wie Lavoisier bereits sich in dem Sinne dieser Ansicht geäußert hatte, ist S. 521 f. besprochen worden, und dann (S. 535, 547, 549), wie Berzelius bald von dieser Auffassung sich entfernte, bald ihr wieder näher trat. Was er als seine Meinung in dieser Beziehung kundgegeben hatte, bezog sich hauptsächlich auf die Constitution der organischen Säuren, und mit Bezugnahme auf diese

urtheilte er bei der Besprechung der von Dumas vertretenen Lehre in seinem Jahresberichte für 1831, daß doch wohl nicht alle organische Substanzen als aus binären Verbindungen zusammengefügt zu betrachten seien; die organischen Säuren (in dem s. g. wasserfreien Zustand) seien offenbar Oxyde zusammengesetzter Radicale, und der Wahrheit möge man wohl am Nächsten kommen, wenn man die Atome der organischen Substanzen als zum Theil in dieser Art, zum Theil so, wie Dumas es für das Richtige halte, constituirt ansehe; von größter Wichtigkeit, aber in vielen Fällen nicht leicht, werde es sein, Anhaltspunkte für die Unterscheidung der einen und der anderen Zusammensetzungsart zu finden.

So oft schon früher von zusammengesetzten Radicalen in sauerstoffhaltigen Verbindungen die Rede gewesen war, war man doch auf eine speciellere Betrachtung der ersteren nicht eingegangen. Weiter vorgeschritten war man in der Anerkennung solcher Radicale, die sich selbst dem Sauerstoff ähnlich verhalten: sich mit Metallen, mit Wasserstoff vereinigen können. Ein solches Radical war das Cyan; nur von solchen zusammengesetzten Radicalen sprach Ampère 1816 (vgl. S. 550); an der Existenz eines solchen Radicals, des Schwefelcyans in den s. g. Verbindungen der schwefelhaltigen Blausäure zweifelte Berzelius nach seiner genaueren Untersuchung derselben 1820 nicht. Für eines dieser Radicale wurde aber auch nachgewiesen, daß es der Verbindung mit Sauerstoff zu einer Säure fähig sei; die Existenz der Cyansäure wurde durch Wöhler 1822 außer Zweifel gestellt, und Cyan und Sauerstoff wurden sofort als die näheren Bestandtheile der wasserfrei gedachten Säure angenommen. Was in dieser Säure als zusammengesetztes Radical mit Sauerstoff vereinigt sei, wurde deßhalb besonders beachtet, weil dieses Radical für sich darstellbar und als in anderen Verbindungen vorkommend bekannt war. Die in Säuren, welche als eigentliche organische galten, neben Sauerstoff anzunehmenden Radicale ebenso zu beachten, fehlte die Veranlassung, so lange sie weder isolirbar noch als in anderen Verbindungen vorkommend

nachgewiesen waren. Die Vorstellung, daß und welche zusammengesetzte Radicale in solchen Verbindungen enthalten seien, gewann dann erst Wichtigkeit, als das Vorkommen des nämlichen Radicals in verschiedenen Verbindungen wahrscheinlich gemacht wurde und die Annahme desselben sich als fruchtbringend dadurch erwies, daß die wechselseitigen Beziehungen dieser Verbindungen nun in deutlichster Weise hervortraten.

Die Entwickelung der Radicaltheorie in dieser Richtung wurde 1832 durch Wöhler und Liebig's Untersuchungen über das Radical der Benzoësäure*) eingeleitet. Die Erforschung, auf was der Uebergang des Bittermandelöls unter Sauerstoffaufnahme in Benzoësäure beruht, führte, wie diese Chemiker gleich im Eingange ihrer Abhandlung bemerkten, zu der Annahme, daß es einen, in seinem Verhalten gegen andere Agentien sich stets gleichbleibenden, aus drei Elementen zusammengesetzten Körper gebe, welcher nicht allein als das Radical der Benzoësäure sondern auch als der, vielleicht am Wenigsten wechselnde Grundstoff einer Menge ähnlicher Verbindungen betrachtet werden könne. Die Ermittelung, daß die Zusammensetzung des Bittermandelöls der Formel $C^{14}H^{12}O^{2}$ ($C = 6$, $H = 0{,}5$, $O = 8$) entspricht, die der krystallisirten Benzoësäure durch $C^{14}H^{12}O^{4}$, der an Basen gebundenen durch $C^{14}H^{10}O^{3}$ ausgedrückt ist, ließ erkennen, daß der Uebergang jenes Oeles in die krystallisirte Säure einfach unter Zutreten von Sauerstoff, in die wasserfreie bei der Einwirkung von Alkalihydraten unter Auswechselung von Wasserstoff gegen Sauerstoff statt hat. Aber noch andere, das Verhalten des Bittermandelöls betreffende Thatsachen berücksichtigend hielten Wöhler und Liebig es für natürlich, dieses als eine Wasserstoffverbindung des Radicals der Benzoësäure, der Atomgruppe $C^{14}H^{10}O^{2}$ zu betrachten, welches in der wasserfreien Benzoësäure mit Sauerstoff vereinigt sei, mit Chlor in der bei Behandlung des Bittermandelöls mit Chlor resultirenden Flüssigkeit. Namentlich die Ersetzbarkeit einer gewissen

*) Annalen der Pharmacie, Bd. III, S. 249.

Menge Wasserstoff in dem Bittermandelöl durch Chlor und ähnliche Elemente schien ihnen einen bestimmten Beweis für die Annahme abzugeben, daß diese Menge Wasserstoff in einer besonderen Art von Verbindung mit den anderen Elementen sei, welche sich durch die Anwendung des aus der unorganischen Chemie entlehnten Begriffes Radical mehr andeuten als scharf bezeichnen lasse. Hervorgehoben wurde, daß alle bezüglich der vorgenannten Substanzen gefundenen Resultate sich um einen einzigen zusammengesetzten Körper gruppiren, welcher fast in allen seinen Vereinigungsverhältnissen seine Natur und seine Zusammensetzung nicht ändere; diese Beständigkeit, diese Consequenz habe den Beweggrund dafür abgegeben, jenen Körper als einen zusammengesetzten Grundstoff anzunehmen und dafür eine besondere Bezeichnung, den Namen Benzoyl vorzuschlagen.

Die Betrachtungsweise, zu welcher Wöhler und Liebig für die von ihnen untersuchten Substanzen kamen, fand sofort Zustimmung. Auch Berzelius*) sprach sich gleich nach dem Bekanntwerden mit den hier erlangten Resultaten, welche er als die wichtigsten bisher in der Pflanzenchemie gewonnenen ansah, dahin aus, jetzt sei zuerst die Existenz ternär zusammengesetzter Atome mit Sicherheit nachgewiesen, die sich so wie unzerlegbare verhalten; einen neuen Tag lasse für die Pflanzenchemie die Erkenntniß des in der Benzoësäure enthaltenen Radicals anbrechen. — In der Anerkennung dieses Radicals, des sauerstoffhaltigen Benzoyls, wich Berzelius ab von Dem, was ihm bisher als das allein Zulässige gegolten hatte: in einfacheren sauerstoffhaltigen Verbindungen stehe dem Sauerstoff als dem electronegativen Bestandtheil das mit ihm Vereinigte: das sauerstofffreie Radical als der electropositive Bestandtheil gegenüber. Aber bald kehrte er zu dieser, seiner electrochemischen Theorie entsprechenden Ansicht wieder zurück, und an ihr hielt er dann fest bei den Bestrebungen, die in den organischen Verbindungen

*) In einem Brief an Wöhler und Liebig; Annalen der Pharmacie, Bd. III, S. 282.

enthaltenen zusammengesetzten Radicale zu erkennen und zu ersehen, in welchen verschiedenen Verbindungen dasselbe Radical anzunehmen sei.

Die Versuche zur Lösung dieser Aufgabe knüpften jetzt zunächst an die Betrachtung des Aethers und allgemeiner an die des Alkohols und der von demselben derivirenden Substanzen an. Mehrere Forscher haben sich an ihnen betheiligt, in verschiedener Weise und mit ungleichem Erfolge die Frage bearbeitend, in welchen dieser Verbindungen man das nämliche Radical anzunehmen, welche Constitution man den ersteren zuzuschreiben habe.

Was von Dumas und Boullay 1828 (vgl. S. 552 f.) bezüglich der Constitution des Alkohols und der von ihm sich ableitenden Aetherarten dargelegt worden war, erhielt zunächst eine Umformung, welche einer später von den meisten Chemikern anerkannten Vorstellung entsprach, ohne daß jedoch jene Umformung zur Begründung oder Verbreitung dieser Vorstellung irgend wesentlich beigetragen hätte. Erinnern wir uns einerseits, daß Dumas und Boullay den Alkohol, den gewöhnlichen Aether und die anderen Aetherarten als Verbindungen betrachtet hatten, welche ölbildendes Gas als einen näheren Bestandtheil enthalten, und dieses namentlich in den Aethern der Wasserstoff- und der Sauerstoffsäuren als ähnlich sich verhaltend, wie das Ammoniak in seinen Salzen dieser Säuren; andererseits, daß (vgl. S. 460 f.) gezeigt worden war, die Ammoniaksalze lassen sich als den Salzen von Metallen analog constituirte Verbindungen betrachten, wenn man annimmt, eine aus Ammoniak und Wasserstoff bestehende Atomgruppe verhalte sich einem Metall analog. — Im Anfange des Jahres 1833*) veröffentlichte Kane: ebenso, wie Ammoniak und Wasserstoff zu dem s. g. Ammonium, könne man auch den im Alkohol und im Aether enthaltenen Kohlenwasserstoff und Wasserstoff zu etwas als

*) The Dublin Journal of Medical and Chemical Science, Vol. II, p. 348; 1839 wieder abgedruckt in The London and Edinburgh Philosophical Magazine, Vol. XIV, p. 167.

Aethereum zu Bezeichnendem zusammenfassen, dessen Oxyd dann der Aether, dessen Oxydhydrat der Alkohol sei, während andere Aether Verbindungen des Aethereums mit Chlor u. a. oder des Aethereumoxyds mit wasserfreien Säuren seien. Ohne in dem Verhalten der betreffenden Körper eine Stütze für die ihnen hier beigelegte Constitution zu suchen, legte Kane diese Ansicht als eine die Betrachtung aller genannter Substanzen sehr vereinfachende vor, nicht als eine neue Lehre, welche der Dumas-Boullay'schen entgegenstehe, sondern eher als eine Uebersetzung der letzteren in die der Ammoniumtheorie entsprechende Betrachtungsweise (hob doch Kane selbst in allen Formeln hervor, daß das Aethereum $C^4H^4 + H$ sei; $C = 6$, $H = 1$). — Kane's Aufsatz wurde wenig bekannt und sein Inhalt übte keinen Einfluß auf die jetzt zu besprechende Entwickelung der Aethyltheorie aus, nach deren Aufstellung und erfolgreicher Einführung in die Wissenschaft allerdings wieder an ihn erinnert wurde.

Ueber den Antheil, welchen Berzelius an dieser Theorie hatte, habe ich zunächst zu berichten. — Nachdem die Elementarzusammensetzung des Alkohols und des Aethers richtig ermittelt war, nahm Berzelius die atomistische Formel jeder dieser beiden Substanzen so an, daß sie den einfachsten Ausdruck für die Zusammensetzung abgebe: als 1 Atom Alkohol eine Menge dieses Körpers, welche nur halb so viel Kohlenstoff enthält, als die durch 1 Atomgewicht Aether ausgedrückte. Dabei blieb er auch später: so auch, als er 1833 (in seinem Jahresbericht für 1832) seine Ansichten über die Zusammensetzung der organischen Atome darlegte. Hier hob er die Unterscheidung empirischer und rationeller Formeln schärfer hervor; bezüglich der letzteren hielt er als der electrochemischen Theorie entsprechend fest, daß alle Verbindungen binär zusammengesetzt sein müssen, aber er besprach auch, welche Mannigfaltigkeit der Vorstellungen über die Atomgruppen möglich sei, die sich als nähere Bestandtheile etwas complicirter zusammengesetzter Verbindungen annehmen lassen, und wie schwierig die Entscheidung über Eine dieser Vorstellungen als die richtigere sei. Daß allen möglichen rationellen Formeln,

welche der empirischen Formel einer solchen Verbindung entsprechen, gleiche Wahrscheinlichkeit zuerkannt werde, sei unzulässig bei der Existenz isomerer Körper und der Nothwendigkeit, das verschiedene Verhalten derselben durch Annahme verschiedener rationeller Formeln für sie zu erklären; aber die Wahl unter mehreren solchen Formeln, welche sich für dieselbe Verbindung aufstellen lassen, könne doch eine unsichere bleiben, schon bei unorganischen und mehr noch bei organischen Verbindungen. Ohne Erfolg sei die oft versuchte Vorstellung geblieben, die letzteren Verbindungen, wenn sie Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, als aus zwei wieder binär zusammengesetzten Verbindungen bestehend zu betrachten. Eine andere Ansicht habe er selbst schon früher (vgl. S. 548 f.) geltend zu machen gesucht: daß die Atome der einfacheren organischen Verbindungen, welche Sauerstoff enthalten, als Oxyde zusammengesetzter Radicale zu betrachten seien, welche letztere sich wie die unzerlegbaren Radicale in unorganischen Oxyden verhalten. Auch in der unorganischen Chemie, nämlich in den Cyanverbindungen, seien übrigens solche zusammengesetzte Radicale vorkommend. Diese Betrachtungsweise versuchte nun Berzelius auf den gewöhnlichen Aether und die anderen von dem Alkohol sich ableitenden Aether anzuwenden, und nachzuweisen, daß sie zu wahrscheinlicheren Resultaten führe, als die Annahme, ölbildendes Gas sei als näherer Bestandtheil in diesen Verbindungen enthalten. Der Aether sei nicht das Hydrat eines Kohlenwasserstoffs, nicht $C^4H^4 + HO$, sondern Ae^2O, das Oxydul eines zusammengesetzten Radicals $Ae = C^2H^5$ ($O = 8$, $C = 6$, $H = 0{,}5$, $H = 1$), als dessen Oxyd man eine im Holzgeist vorkommende und nach der Formel C^2H^5O zusammengesetzt gefundene Substanz betrachten könne; jenem Oxydul entsprechende Chlor-, Brom- u. a. Verbindungen oder aus dem ersteren und Sauerstoffsäuren bestehende Salze seien die von der Chlorwasserstoffsäure, der Essigsäure u. s. w. gebildeten Aetherarten. Auch das Benzoyl $C^{14}H^{10}O^2$, wenn sich dasselbe auch ganz wie ein einfacher Körper verhalte, müsse man als aus einem zusammengesetzten Radical $C^{14}H^{10}$

und Sauerstoff bestehend ansehen: als ein Oxyd, welches sich wie das Mangansuperoxyd mit noch mehr Sauerstoff zu einer Säure, außerdem aber auch mit anderen Elementen verbinden könne.

Der Alkohol war von Berzelius noch nicht als eine Verbindung des in dem Aether angenommenen Radicals betrachtet worden, sondern mit der Formel C^2H^6O als das Oxyd eines besonderen Radicals C^2H^6. Daß beide Substanzen als Verbindungen des nämlichen Radicals anzusehen seien, legte Liebig 1834 in einer Abhandlung*) dar, welche einen weiteren Grundstein für die Radicaltheorie, so wie dieselbe nachher die Zustimmung vieler Chemiker gewann, abgab. Auch hier kann ich auf die Einzelheiten der Darlegung nicht eingehen, sondern nur die Schlußfolgerungen angeben, zu welchen Liebig durch seine Discussion Dessen, was experimental festgestellt sei, geführt wurde. Bezüglich des Aethers sei die einzige folgerichtige Ansicht, welcher auch nicht Eine Thatsache widerstreite und die alle für seine Verbindungen beobachteten Erscheinungen befriedigend erkläre, die, daß man ihn als das erste Oxyd eines zusammengesetzten Radicals, als C^4H^{10}, O betrachte, und auch die Isolirung dieses, von ihm als Aethyl bezeichneten Radicals (durch Behandlung der Chlor- oder Jodverbindnng mit Kalium) glaubte Liebig erwarten zu dürfen. Der Alkohol aber sei nicht als das Oxyd eines besonderen Radicals sondern als das Hydrat des Aethers, als Aethyloxydhydrat zu betrachten; dem Aether als einem Oxyd sei die Befähigung zur Bildung eines Hydrates zuzuerkennen, die neue Ansicht über die Zusammensetzung des Alkohols aus Aether und Wasser auch durch die Volum erhältnisse der Dämpfe dieser Substanzen unterstützt, und daß selbst schwächere Säuren den Alkohol in Verbindungen des Aethers überführen, mache die Annahme verschiedener Radicale in beiden Körpern, und daß je 2 At. Alkohol 1 At. Aether bilden, unwahrscheinlich. Für eine größere Zahl von Derivaten des Al-

*) Annalen der Pharmacie, Bd. IX, S. 1.

kohols, auch für mehrere andere Substanzen entwickelte Liebig seine Ansichten darüber, wie man sie sich aus näheren Bestandtheilen zusammengesetzt zu denken habe; für einzelne organische Säuren, daß sie verschiedene Oxydationsstufen desselben Radicals seien, Oxalsäure und Kohlensäure z. B. Kohlenoxyd als Radical enthalten, dessen Chlorverbindung das Phosgen sei. Doch wurde von Liebig auch ausdrücklich hervorgehoben, daß solche Betrachtungen nur ein Bild des Verhaltens der betreffenden Körper abgeben können. Die wahre Constitution organischer Verbindungen bleibe dabei immer noch ungewiß, wie es auch die der unorganischen Substanzen sei, welche mehr als zwei Elemente enthalten, denn selbst für die sauerstoffhaltigen Salze, das schwefelsaure Kali z. B., wisse man nur, daß die Annahme von Säure und Base als näheren Bestandtheilen dem über die Bildung und die Zersetzung dieser Verbindungen Bekannten nicht widerspreche, aber niemals mit Sicherheit, ob sie der Ausdruck der wahren Zusammensetzung sei.

Jetzt war also die Ansicht aufgestellt, Aether und Alkohol seien Verbindungen des nämlichen Radicals: der erstere das Oxyd, der letztere das Oxydhydrat desselben. Ich muß mich kurz fassen in Angaben bezüglich der Aufnahme und Annahme dieser Ansicht, welcher noch die von Dumas (S. 552 f.) vertretene: beide Substanzen seien als Hydrate eines Kohlenwasserstoffs zu betrachten, gegenüberstand. Liebig's Beurtheilung des Thatsächlichen, auf dem die Entscheidung zwischen beiden Ansichten beruhe, wurde theilweise bestritten; aber Anderes konnte er, noch 1834, für seine Auffassung der Constitution des Alkohols geltend machen: das Verhalten des 1833 von Zeise entdeckten Mercaptans, und daß dieses als eine dem Alkohol analoge Verbindung von Schwefeläthyl mit Schwefelwasserstoff zu deuten sei. — Andererseits fand die von Dumas vertheidigte Ansicht Anwendung bei der Angabe der wichtigen Resultate, welche dieser Forscher 1834 gemeinsam mit Peligot bei der Untersuchung des Holzgeistes erhielt; ebenso wie der Weingeist wurde da auch die im Holzgeist enthaltene, als dem Weingeist ganz analog sich

verhaltend erkannte Substanz als aus 1 At. eines Kohlenwasserstoffes, des Methylens mit 2 At. Wasser bestehend betrachtet, in entsprechender Weise die Constitution der von dem neuen Alkohol sich ableitenden Körper gedeutet und eine Erklärung für die da constatirten merkwürdigen Isomerien gegeben. Festgehalten wurde hier noch daran, daß diese Ansicht die berechtigte, daß in den zusammengesetzten Aetherarten als den Ammoniaksalzen analogen Verbindungen ein Kohlenwasserstoff als der dem Ammoniak entsprechende nähere Bestandtheil anzunehmen sei; die dieser Ansicht von Berzelius und Liebig entgegengestellte gebe derselben Erkenntniß bezüglich der Natur jener Aether Ausdruck durch die Annahme eines dem Ammonium entsprechenden Kohlenwasserstoffes als des darin enthaltenen Radicals. — Schärfer die Verschiedenheit beider Ansichten ins Auge fassend zählte Liebig 1836 noch einmal alle Gründe auf, die sich für oder gegen jede derselben anführen lassen; was er damals als aus dieser Vergleichung hervorgehend darlegte, was er dann noch 1837 dafür vorbrachte, daß der Aether als das basische Oxyd des Aethyls und nicht als das erste Hydrat des ölbildenden Gases zu betrachten sei, ließ Viele die erstere Ansicht als die richtigere anerkennen. Zugleich gewann da die von ihm aufgestellte Lehre Verbreitung, daß der Alkohol Aethyloxydhydrat sei. Berzelius, welcher so oft als ein Vertreter auch dieser Lehre genannt worden ist, theilte sie nicht; wenn er auch 1835 für sie zugestand, daß sie die Auffassungen gewisser Umsetzungen erleichtere, so beharrte er doch damals und später dabei, daß man den Alkohol und den Aether als Oxyde verschiedener Radicale anzusehen habe.

So hatte sich eine bestimmte Vorstellung herausgebildet, daß der Alkohol, der gewöhnliche Aether und die zusammengesetzten Aetherarten eine aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Atomgruppe, ein zusammengesetztes Radical enthalten, dessen Oxyd basische Eigenschaften besitze. Weiter war man auch gegangen in der Annahme solcher Radicale, deren Oxyde saure

Eigenschaften besitzen, und in der Deutung verschiedener Substanzen als Verbindungen eines und desselben säurebildenden Radicals. Ueber die Aufstellung des Benzoyls $C^{14}H^{5}O^{2}$ als des in der Benzoësäure und in anderen Verbindungen enthaltenen Radicals habe ich S. 566 f. berichtet, und S. 570 f. darüber, wie Berzelius von 1833 an die Constitution dieser Verbindungen auffaßte: daß es richtiger sei, als Radical in ihnen die sauerstofffreie Atomgruppe $C^{14}H^{5}$ anzunehmen. In Uebereinstimmung mit den von ihm schon vorher wiederholt ausgesprochenen Ansichten betrachtete Berzelius das in s. g. wasserfreien organischen Säuren mit Sauerstoff Vereinigte als das Radical der Säure; so $C^{4}H^{3}$ als das Radical der Essigsäure $C^{4}H^{3}O^{3}$. Diese letztere Betrachtung gewann erhöhte Bedeutung, als Substanzen bekannt wurden, die sich als Verbindungen desselben Radicals auffassen ließen: so 1835 durch Regnault aus dem s. g. Oel des ölbildenden Gases durch Abspaltung von Chlorwasserstoff die Verbindung $C^{4}H^{3}Cl$ und bald auch die entsprechende Brom- und Jodverbindung, und zu derselben Zeit durch Liebig das Aldehyd $C^{4}H^{4}O^{2}$, welches als das Hydrat einer niedrigeren Oxydationsstufe desselben Radicals $C^{4}H^{3}$, als $C^{4}H^{3}O + HO$ betrachtet wurde. Die Annahme dieses, von Regnault als Aldehyden, von Berzelius und Liebig als Acetyl bezeichneten Radicals gestattete die Gruppirung einer gewissen Anzahl Substanzen um einen gemeinsamen Mittelpunkt, und einmal mehr die Vergleichung organischer Verbindungen mit unorganischen als analog constituirten. Was hier, was in ähnlichen Fällen diese Vergleichung ermöglichte, war die Voraussetzung der Existenz von Atomgruppen, welche nach Art der unzerlegbaren Körper sich mit Sauerstoff, mit Chlor, mit anderen Elementen zu gewissen organischen Substanzen verbinden können, und daß diese Verbindungen wiederum der Vereinigung mit zusammengesetzten Körpern: mit Basen, mit Wasser, mit Chlorwasserstoff fähig sein können. Gegen diese Betrachtungsweise mit allen den Vortheilen, welche sie bot und versprach, traten andere Ansichten zurück, welche nur auf beschränkterem Gebiete Analogien zwischen unorganischen

und organischen Verbindungen erfassen ließen oder diesen Analogien überhaupt weniger Rechnung trugen. Mit größerer Bestimmtheit wurde aber auch jetzt es ausgesprochen, daß in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale, welche sich den unzerlegbaren Körpern analog verhalten, als gesonderte Bestandtheile existiren und daß sie mit einiger Sicherheit erkennbar seien. — Dumas, welcher sich 1837 der durch Berzelius und Liebig bezüglich der Annahme solcher Radicale vertretenen Ansicht anschloß, sprach damals in seinem Namen und dem des letzteren Forschers*) sich in diesem Sinne aus: Die Natur bilde aus einer kleinen Zahl unzerlegbarer Körper die große Menge organischer Substanzen, indem sie in die Zusammensetzung der letzteren solche Verbindungen von Elementen eingehen lasse, welche sich bald so wie Chlor oder Sauerstoff in der unorganischen Chemie, bald so wie die Metalle verhalten. Das Cyan, das Amid, das Benzoyl, die Radicale des Ammoniaks, der Fette, der Alkohole und der analogen Körper — Das seien die wahren Elemente der organischen Chemie, und nicht die unzerlegbaren Körper, die erst bei vollständiger Vernichtung der organischen Natur ausgeschieden werden können. Die unorganische Chemie umfasse alle die Substanzen, welche aus der directen Vereinigung der wirklich unzerlegbaren Körper hervorgehen; die organische Chemie habe als ihr zugehörig alle die Substanzen zu betrachten, in welchen zusammengesetzte Körper enthalten seien, die so wie unzerlegbare functioniren. Diese zusammengesetzten Körper oder Radicale in den verschiedenen organischen Substanzen zu entdecken und ihr Verhalten festzustellen, sei die Aufgabe, welche Dumas und Liebig seit längerer Zeit beschäftige; und die Lösung dieser Aufgabe durch die vereinten Kräfte dieser beiden Forscher unter Mitwirkung jüngerer Chemiker wurde in ziemlich sichere Aussicht gestellt.

So schien eine Einigung zwischen Berzelius, Liebig und Dumas bezüglich der Principien erreicht, nach welchen

*) Comptes rendus de l'Académie des sciences, T. V, p. 567.

man die Constitution der organischen Verbindungen zu beurtheilen habe, und unter den verschiedenen hierüber bisher aufgestellten Ansichten der Radicaltheorie der Sieg gesichert. Dumas selbst beharrte allerdings bei der Lehre, zu welcher er sich 1837 bekannt hatte, nicht lange; andere Vorstellungen, welche als unverträglich mit dieser Lehre angesehen wurden, suchte er bald als die richtigeren geltend zu machen, wie in dem folgenden Abschnitte zu besprechen ist. Berzelius und Liebig hielten daran fest, daß die organischen Substanzen als Verbindungen zusammengesetzter Radicale zu betrachten seien; im Hinblicke darauf, daß ganz vorzugsweise diese Substanzen solche Radicale enthalten, wurde in des Letzteren Darlegung der organischen Chemie*) diese geradezu als die Chemie der zusammengesetzten Radicale definirt. Für einen mehr oder weniger großen Theil der zahlreichen organischen Verbindungen, welche gegen 1840 bekannt geworden waren, suchten die eben genannten beiden Forscher die Radicale anzugeben, deren Annahme diese Verbindungen als unorganischen vergleichbare aufzufassen ermögliche.

Bei der Betrachtung der organischen Verbindungen vom Standpunkte der Radicaltheorie aus ergaben sich namentlich da ihr günstige Resultate, wo es sich um ähnlich sich verhaltende Körper und die Deutung der analogen Veränderungen derselben handelte. Für eine gewisse Anzahl von Säuren bot es etwas Befriedigendes, in ihnen das in der s. g. wasserfreien Säure mit dem Sauerstoff Vereinigte als das Radical zu betrachten: wie in der Essigsäure $C^4H^3O^3$ das Radical Acetyl C^4H^3, in der Ameisensäure C^2HO^3 das Radical Formyl C^2H anzunehmen, diese beiden Radicale als zwei ähnlichen Elementen, dem Schwefel und dem Selen z. B., entsprechend sich verhaltende Körper zu betrachten, die durch Vereinigung mit derselben Anzahl von Sauerstoffatomen analog constituirte und unter sich ähnliche Säuren bilden. Was über alkoholartige Körper — dem Weingeist und dem Holzgeist fügten Cahours' Untersuchungen von

*) Handbuch der organischen Chemie (1843), S. 1.

1837 an das Kartoffelfuselöl als einen dritten solchen Körper hinzu — und deren Derivate bekannt geworden war, fand, waren auch ursprünglich die Resultate in anderer Weise als der der Radicaltheorie gemäßen dargelegt, nach dieser einen eben so befriedigenden Ausdruck bei Annahme des Aethyls C^4H^5, des Methyls C^2H^3 und des Amyls $C^{10}H^{11}$ als solcher Radicale, welche vergleichbar seien Metallen, die ähnlich constituirte und ähnlich sich verhaltende Basen zu bilden vermögen. Wo man in Verbindungen dem Sauerstoff oder dem Chlor gegenüber dieselbe Atomgruppe fand, schloß man auf Gehalt an demselben Radical: daß in der aus dem Oel des ölbildenden Gases $C^4H^4Cl^2$ zu erhaltenden Verbindung C^4H^3Cl dasselbe Radical wie in der Essigsäure angenommen und jenes Oel als eine Chlorwasserstoffverbindung des Acetylchlorürs betrachtet wurde, habe ich schon S. 574 erinnert; in dem Chloroform C^2HCl^3 wurde dasselbe Radical angenommen, wie in der Ameisensäure C^2HO^3, und dafür, daß jene Verbindung als Formylchlorid zu dieser Säure als Formylsäure in derselben Beziehung stehe, wie das Phosphorchlorid PCl^3 zu der phosphorigen Säure PO^3, sprach die Zersetzung des Chloroforms durch Alkali. Einem zusammengesetzten Radical wurde jetzt (im Gegensatze zu Berzelius' früherer Ansicht, vgl. S. 549) die Fähigkeit zugeschrieben, so wie ein unzerlegbarer Körper nach verschiedenen Verhältnissen Verbindungen einzugehen; ein niedrigeres Oxyd des Acetyls, C^4H^3O, nahm man wie bereits (S. 574) erwähnt in dem Aldehyd an, und als wahrscheinlich wurde es betrachtet, daß zwischen diesem Oxyd und dem höheren, der Essig- oder Acetylsäure $C^4H^3O^3$, noch ein intermediäres, die s. g. acetylige Säure $C^4H^3O^2$ existire. — Ob verschiedene Verbindungen dasselbe Radical enthalten, wurde oft nur daraus erschlossen, ob in ihnen neben Sauerstoff, Chlor o. a. dieselbe Atomgruppe enthalten sei, keineswegs immer daraus, daß die eine Verbindung in die andere unter Beibehaltung des Gehaltes an dem angenommenen Radical überführbar sei. Als eine Hauptstütze für die Ansicht, daß zusammengesetzte Radicale existiren und wie man sie zu erkennen vermöge, wurde

aber dieses Letztere und die Ersetzbarkeit eines Radicals durch einen unzerlegbaren Körper hervorgehoben. So durch Liebig, als er 1838 *) besprach, wie man zu der Annahme zusammengesetzter Radicale gekommen sei, und was an ihr festzuhalten veranlasse; das Cyan, sagte er da, sei als ein Radical zu betrachten, weil es der nicht wechselnde Bestandtheil in einer Reihe von Verbindungen sei, weil es sich in diesen ersetzen lasse durch andere einfache Körper, weil in seinen Verbindungen mit einem einfachen Körper dieser sich ausscheiden und vertreten lasse durch Aequivalente von anderen einfachen Körpern; von diesen drei Hauptbedingungen zur Charakteristik eines zusammengesetzten Radicals müssen, wie Liebig hinzufügte, zum Wenigsten zwei stets erfüllt werden, wenn eine Atomgruppe als ein Radical betrachtet werden solle. — Daß weitaus die meisten angenommenen Radicale nicht für sich bekannt waren, wurde nicht als ein Hinderniß gegen die Zulässigkeit der Annahme derselben betrachtet. Auch Liebig urtheilte damals, nothwendig sei die Darstellung dieser Radicale in isolirtem Zustande für die Anerkennung derselben so wenig, wie die Isolirung des Calciums dafür, daß man von dem Vorhandensein dieses Metalles in seinen Verbindungen überzeugt sei; die organischen Radicale existiren in den meisten Fällen nur in der Vorstellung, aber über ihr wirkliches Bestehen sei man eben so wenig zweifelhaft wie über das der Salpetersäure, obwohl dieser Körper eben so unbekannt sei wie das Aethyl.

Ich habe hier nur einige Grundzüge der Betrachtungsweise darlegen können, welche Berzelius und Liebig gegen 1840 für einen größeren oder geringeren Theil der damals bekannten organischen Verbindungen in Anwendung zu bringen suchten. Uebereinstimmung bezüglich der Resultate war für diese beiden Chemiker in vielen Fällen, aber keineswegs immer vorhanden. Ob man von dem in einer Verbindung enthaltenen Radical als etwas wirklich Bekanntem sprechen dürfe, konnte verschieden beurtheilt werden, je nachdem man als Radical einfach das mit

*) Annalen der Pharmacie, Bd. XXV, S. 3.

dem vorhandenen Sauerstoff, Chlor o. a. Vereinigte betrachtete oder dafür, daß man eine Atomgruppe als ein Radical anerkenne, mehr verlangte (vgl. S. 578); wo der Eine — der ersteren Betrachtungsweise gemäß — in einer sauerstoff- oder chlorhaltigen Verbindung einfach ein Oxyd oder Chlorid eines zusammengesetzten Radicals sah, konnte der Andere Gründe finden, einen Theil des Sauerstoffs als Wasser, einen Theil des Chlors als Chlorwasserstoff in der Verbindung enthalten anzunehmen; während der Eine die Annahme sauerstoffhaltiger Radicale verwarf, hielt der Andere daran fest, daß auch der Sauerstoff in die Zusammensetzung eines Radicals eingehen könne. — Neben der Besprechung zusammengesetzter Radicale als solcher Bestandtheile organischer Verbindungen, welche in diesen als in sich abgeschlossene, dem damit Vereinigten als ein besonderes Ganzes sich gegenüberstellende Bestandtheile enthalten seien, findet sich in jener Zeit wiederholt auch Bezugnahme darauf, daß die Angaben über die Zusammenfügung jener Verbindungen aus gewissen Radicalen und Anderem nicht auf der sicheren Kenntniß des Vorhandenseins der Radicale in dem erst besprochenen Sinne beruhen, sondern nur auf Vorstellungen, wie man sich die Gruppirung der Elemente in der Verbindung denken könne, um das Verhalten der letzteren, die Bildungs- und Zersetzungsweisen, besser zu übersehen und dafür einen passenden Ausdruck zu geben; wie die hervorragendsten Vertreter der Radicaltheorie sich damals selbst schon darüber geäußert hatten, daß die s. g. rationellen Formeln nicht die wahre Constitution sicher angeben, wurde mehrmals (vgl. z. B. S. 569 f. u. 572) erwähnt und wird auch in einem folgenden Abschnitt noch in Erinnerung zu bringen sein. Daß die Zeit nicht mehr fern sei, wo man in der organischen Chemie die Idee von unveränderlichen Radicalen aufgeben werde, hoffte Liebig schon 1835*), und 1836**) sprach Derselbe sich gegen die Idee von

*) Annalen der Pharmacie, Bd. XIV, S. 166.

**) Daselbst, Bd. XVIII, S. 323.

unveränderlichen Radicalen, welche in der organischen Chemie herrschend geworden sei, in dem Sinne aus, daß keineswegs etwa der Entstehung einer organischen Säure die des Radicals, welches man in der ersteren annehme, vorausgehen müsse. Die Beziehung einer Gruppe von Verbindungen auf Ein in ihnen anzunehmendes Radical findet man damals auch wohl mit der auf ein anderes Radical vertauscht, um gewisse Analogien zwischen jenen Verbindungen und anderen besser zu verdeutlichen. Nach dem während einer Reihe von Jahren geführten Streit über die Constitution des Aethers und der demselben sich anschließenden Verbindungen: ob in ihnen ölbildendes Gas oder Aethyl als näherer Bestandtheil anzunehmen sei, bezog z. B. Liebig 1839 zur Verdeutlichung der Analogien zwischen diesen und den Ammoniak-Verbindungen die ersteren so auf das Radical Acetyl C^4H^3 wie die letzteren auf das Radical Amid NH^2; unter diesem Gesichtspunkt erhalten, wie Liebig damals urtheilte, jene beiden Ansichten über die Constitution der Aetherverbindungen dieselbe Grundlage, und jede weitere Frage über die Wahrheit der einen oder der anderen Ansicht sei damit von selbst erledigt.

Solche Betrachtungen, daß die Constitution der organischen Verbindungen nicht mit Sicherheit zu ermitteln sei, daß die Annahme von Radicalen nur einen Ausdruck für das Verhalten der Verbindungen abgebe, daß je nach den verschiedenen Beziehungen, welche gewisse Verbindungen unter sich und anderen gegenüber zeigen, die Annahme Eines oder auch eines anderen Radicals in denselben Verbindungen zulässig sei, — solche Betrachtungen traten um 1840 allerdings zurück dagegen, wie andererseits von der Existenz zusammengesetzter Radicale gesprochen und unter bestimmterer Bezeichnung der Radicale, die in gewissen Verbindungen enthalten seien, die Constitution der letzteren angegeben und mit der von unorganischen verglichen wurde. In dieser zuversichtlicheren Auffassung fand die Radicaltheorie vorzugsweise Verbreitung und Anerkennung. Von den meisten Chemikern wurde die von Liebig damals (vgl. S. 576) gegebene [illegible] organischen Chemie: daß dieselbe die Chemie der

zusammengesetzten Radicale sei, und die Beziehung der einzelnen Verbindungen auf solche Radicale in diesem Sinn angenommen: daß die zusammengesetzten Radicale in den Verbindungen wirklich als besondere Bestandtheile enthalten seien; und wenn von diesen Radicalen gelehrt wurde, sie seien nur theilweise wirklich existirend, meistens hypothetisch, so wurde Dieses so aufgefaßt, daß einzelne dieser Radicale im freien Zustande bekannt seien, andere nicht. Daß die Radicaltheorie die von ihr angenommenen Radicale als gesonderte Bestandtheile in den auf sie bezogenen Verbindungen anerkenne, wurde auch von Denjenigen vorausgesetzt, welche gegen 1840 und in der nächstfolgenden Zeit die Radicaltheorie bestritten, unter Entgegenstellung anderer Ansichten über die Zusammenfügung der elementaren Atome zu organischen Verbindungen, als die gewesen waren, über welche vorher die Radicaltheorie den Sieg davon getragen hatte. Die Entwickelung der Ansichten, welche jetzt gegen die Radicaltheorie geltend gemacht wurden, hatte schon vor der Zeit begonnen, zu welcher es scheinen konnte, daß die letztere Theorie bald die allgemein herrschende sein werde. Die Ausbildung dieser Ansichten haben wir im Zusammenhange damit, wie gegen 1840 die bisher herrschenden chemischen Lehren noch in anderer Weise erschüttert wurden, nun zu betrachten.

Bestreitung älterer chemischer Lehren um 1840.

Die Radicaltheorie betrachtete die organischen Verbindungen als ähnlich constituirt wie die unorganischen. Bezüglich der letzteren schienen in der Zeit, in welcher die Radicaltheorie entwickelt wurde — 1832 und noch in den nächstfolgenden Jahren — den Meisten die Ansichten über die Constitution festzustehen, namentlich was die der Säuren, der Säurehydrate, der Salze betraf: daß diese Verbindungen binär gegliederte und aus welchen näheren Bestandtheilen diejenigen zusammengefügt seien, die mehr als zwei Elemente enthalten. Diesen herrschenden Ansichten widerstreitende wurden aber bald ausgesprochen; wir betrachten zunächst, wie gegen 1840 in Betreff der Constitution der s. g. Hydrate und der Salze sauerstoffhaltiger Säuren die bisher geltende Auffassung angezweifelt und den später angenommenen Vorstellungen vorgearbeitet wurde.

Nach der Anerkennung, daß es sauerstofffreie Säuren und Salze gebe, war doch noch (vgl. S. 487 f.) die von Lavoisier bezüglich der Constitution der sauerstoffhaltigen Salze ausgesprochene, später durch die Erkenntniß des Sauerstoffgehaltes der Alkalien und Erden befestigte Ansicht beibehalten worden, daß in diesen Salzen wasserfreie sauerstoffhaltige Säure und ein basisches Oxyd die näheren Bestandtheile seien, und als aus Wasser und wasserfreier Säure bestehend wurden diejenigen sauerstoffhaltigen Säuren betrachtet, die bei der Einwirkung

einer Base unter Bildung von wasserfreiem Salz Wasser zur Ausscheidung kommen lassen. Ein Zweifel an der Gültigkeit dieser Lehren machte sich geltend im Zusammenhang mit weiter vorschreitender Erkenntniß, nach welchen Verhältnissen der Atomgewichte von Säuren und Basen diese beiden Arten von Körpern Salze und namentlich neutrale Salze bilden.

Aus dem S. 343 ff. gegebenen Berichte über die älteren Versuche, die Atomgewichte der Elemente zu bestimmen, war bereits zu ersehen, daß die Annahme, in den neutralen Salzen mindestens der stärkeren Basen sei auf 1 At. Base 1 At. Säure enthalten, frühe und dann wiederholt gemacht aber keineswegs allgemein als die richtige anerkannt war. Namentlich Berzelius legte 1813 und 1818 den Elementen solche Atomgewichte bei, daß das atomistische Zusammensetzungsverhältniß der meisten neutralen Salze ein von jenem abweichendes, außerdem auch bei den Salzen verschiedener Basen und besonders verschiedener Säuren ein wechselndes war, wie aus dem S. 367 ff. und 375 ff. Angegebenen genügend hervorgeht; für die neutralen Salze der verschiedenen Säuren betrachtete da noch Berzelius weniger das atomistische Zusammensetzungsverhältniß als vielmehr das Verhältniß der Sauerstoffgehalte der beiden Bestandtheile (vgl. S. 326) als charakteristisch. Daß das letztere Verhältniß immer ein so einfaches sei, wie vorher angenommen worden war, fand sich zwar 1816 bei Berzelius' genauerer Untersuchung der Phosphorsäure nicht bestätigt, als deren neutrale Salze er jetzt diejenigen betrachtete, die in der Säure $2\frac{1}{2}$mal soviel Sauerstoff enthalten als in der Base; diese Säure und an sie sich anschließend die Arsensäure standen nun bezüglich der Bildung neutraler Salze als Ausnahmen von einer sonst gültigen Regel da.

Einfacher und übereinstimmender gestalteten sich auch für Berzelius die Zusammensetzungsverhältnisse der meisten neutralen Salze nach der von ihm 1826 vorgenommenen Abänderung seiner Annahmen bezüglich der Atomgewichte der Elemente (vgl. S. 420 ff.). Jetzt betrachtete auch er die meisten Basen als in ihrem Atom 1 At. Sauerstoff enthaltend, und für die

neutralen Salze derselben ergab sich jetzt auch für ihn, daß in ihnen auf 1 At. Base 1 At. Säure komme, im Einklang damit, wie Dies schon früher von Anderen als das Wahrscheinlichere betrachtet und dem Versuche, die Zusammensetzung der Verbindungen durch s. g. Aequivalent- oder Mischungsgewichte der Bestandtheile auszudrücken, gewöhnlich zu Grunde gelegt worden war. Als Atomgewicht einer Säure wurde jetzt auch von ihm die Menge derselben betrachtet, welche mit 1 At.-Gew. Alkali, Kalk, Bleioxyd u. s. w., ein neutrales Salz bildet.

Die genauere Untersuchung einzelner Säuren (z. B. der Oxalsäure, vgl. S. 548) hatte zwar den Widerspruch beseitigt, welchen ihre Zusammensetzung vorher gegen eine solche Betrachtungsweise zu erheben schien, aber die Salze, welche die Phosphorsäure und die Arsensäure mit Basen der ebengenannten Art bilden, standen doch immer noch als Ausnahmen von Dem, was jetzt als Regel galt, da, und ein anderes atomistisches Zusammensetzungsverhältniß war auch für die als neutral bezeichneten Salze derjenigen Oxyde anzuerkennen, in welchen auf 2 At. Metall 3 At. Sauerstoff angenommen wurden. Es ließ sich nicht für alle als neutral bezeichnete Salze dasselbe Verbindungsverhältniß annehmen, wenn man die Zusammensetzung der Oxyde, der Säuren und der Salze nach Atomen der in ihnen enthaltenen Bestandtheile und unter Vermeidung von Bruchtheilen von Atomen ausdrücken wollte. Aber mindestens für eine größere Zahl solcher Salze glaubten damals einzelne Chemiker unter Befolgung anderer Ansichten, als sie Berzelius vertrat, eine übereinstimmende Betrachtung durchführen zu können. Die von Gay-Lussac und von L. Gmelin gegen 1830 angenommenen, von dem Ersteren als Atomgewichte, von dem Letzteren als Mischungsgewichte bezeichneten Verbindungsgewichte der Elemente, der Oxyde und der Säuren waren so gewählt, daß in den als neutrale benannten Salzen auf 1 Verb.-Gew. Base 1 Verb.-Gew. Säure komme; Dem zu genügen, wurden z. B. der Thonerde, der Phosphorsäure und der Arsensäure solche Zusammensetzungen und Verb.-Gewichte beigelegt, wie sie durch die Formeln Al + O,

$P+2^1/_2O$, $As+2^1/_2O$ ausgedrückt sind (vgl. S. 431 f.). Welche unter den verschiedenen Verbindungen einer Säure mit einer Base als das neutrale Salz bezeichnet wurde, war oft etwas nur Conventionelles und von den Ansichten bezüglich der Zusammensetzung s. g. neutraler Salze selbst beeinflußt, nicht auf die Reaction des Salzes sich gründend. Die Säurehydrate wurden als den neutralen Salzen bezüglich des Zusammensetzungsverhältnisses vergleichbare Verbindungen betrachtet, in welchen an der Stelle eigentlicher Base RO eine eben so viel Sauerstoff enthaltende Menge inniger gebundenes Wasser mit der wasserfreien Säure vereinigt sei.

Anerkannt war, daß dieselbe Säure und dieselbe Base sich nach verschiedenen Verhältnissen der Atom- oder Verb.-Gewichte vereinigen können, zur Bildung von sauren und von basischen Salzen neben dem neutralen Salz; ungleich beurtheilt war in mehreren Fällen, welche Verhältnisse jener Gewichte für das neutrale und dann auch für die anderen Salze einer Base oder einer Säure anzunehmen seien. Ein neuer Gesichtspunkt ergab sich für die Betrachtung der Verhältnisse, nach welchen sich eine Säure mit Basen vereinigt, durch den Nachweis, daß für das Bestehen einer Säure in einem, durch charakteristische Reactionen als eigenthümlich nachgewiesenen Zustande die Verbindung der Säure mit einem als Base sich verhaltenden Körper nach Einem bestimmten Verhältnisse nothwendig sein kann.

Ich habe S. 560 f. darüber berichtet, wie weit die Erkenntniß der ungleichen Eigenschaften, welche die Phosphorsäure im freien Zustande sowohl als in ihren Salzen zeigen kann, bis 1830 gelangt war. Weiter drang dann, 1833, Th. Graham (1805 —1869), ein Forscher, dessen mannigfaltige und wichtige Arbeiten zusammenzustellen und so dessen Einfluß auf das Vorschreiten der Chemie darzulegen volle Veranlassung geboten wäre; aber für die Vertreter unserer Wissenschaft, welche der Gegenwart so nahe stehen oder ihr angehören, ist Dies hier nicht mehr zulässig. — Zu der bereits vorher gemachten Unterscheidung der gewöhnlichen Phosphorsäure und der Pyrophosphorsäure fügte

Graham*), die Angaben über die Reactionen der letzteren berichtigend, noch die der Metaphosphorsäure, welche bisher mit der Pyrophosphorsäure zusammengeworfen worden war. Eine genauere Untersuchung der Salze und der Umstände, unter welchen ein Salz der einen Art von Phosphorsäure zu dem einer anderen wird, ergab ihm, daß die Verschiedenheit der drei Varietäten der Phosphorsäure wesentlich auf der ungleichen Menge basischer Substanz beruhe, die mit der Säure vereinigt sei — eigentlicher Base, wie Metalloxyde, oder basischen Wassers, welches ohne Abänderung der in dem Salz vorhandenen Säurevarietät durch Metalloxyd ersetzt und bei Umsetzungen des es enthaltenden Salzes mit anderen Salzen gegen Metalloxyd ausgetauscht werden könne. Auf dem Austreiben des, im Gegensatze zu dem Krystallisationswasser in phosphorsauren Salzen jetzt bestimmt unterschiedenen basischen Wassers durch stärkeres Erhitzen, also auf der Verminderung der mit der Phosphorsäure verbundenen Menge basischer Substanz beruhe der Uebergang von gewöhnlich-phosphorsauren in pyrophosphorsaure, und beider in metaphosphorsaure Salze, und die Umwandlung dieser Verbindungen in umgekehrter Reihenfolge auf der Vergrößerung der durch die Phosphorsäure gebundenen Menge basischer Substanz: der wirklich durch die Säure gebundenen und nicht etwa der ihr nur in Lösung Dargebotenen. Die gewöhnliche Phosphorsäure sei charakterisirt durch die Vereinigung von 3, die Pyrophosphorsäure durch die von 2, die Metaphosphorsäure durch die von 1 At. basischer Substanz mit 1 At. PO^5, und die Verschiedenheiten, welche die drei Varietäten Phosphorsäure in ihren Salzen zeigen, und die charakteristischen Verbindungsverhältnisse dauern auch fort für die nur mit Wasser verbundene Säure: die drei Modificationen der Phosphorsäure seien im freien Zustande drei verschiedene, ungleiche Mengen basischen Wassers enthaltende Hydrate: $PO^5 + 3HO$ die gewöhnliche, $PO^5 + 2HO$ die Pyro-, $PO^5 + HO$ die Metaphosphorsäure, und die Salze dieser drei

*) Philosophical Transactions f. 1833, Part II, p. 253.

Modificationen leiten sich von diesen Hydraten durch vollständige oder theilweise Ersetzung von HO durch RO ab.

Es war jetzt festgestellt, daß sich nicht etwa nur eine Säure mit Base nach verschiedenen Verhältnissen zu Salzen vereinigen kann, deren eines sich als das neutrale Salz bezeichnen lasse, sondern daß durch das Atom- oder Formelgewicht einer Säure, wie dasselbe als die Zusammensetzung der Säure ausdrückend anzunehmen ist, eine ganz bestimmte Anzahl von Atom- oder Formelgewichten basischer Substanz gebunden sein muß, wenn die Säure gewisse charakteristische Reactionen zeigt: solche, wie sie als eine Säure von anderen unterscheidend bisher betrachtet worden waren. Es war festgestellt, daß das Bestehen einer jeden der drei Modificationen der Phosphorsäure an ein solches bestimmtes Zusammensetzungsverhältniß ihrer Verbindungen geknüpft ist, und vor der Betrachtung dieser Verhältnisse trat die, welche Salze als neutrale, als basische oder saure zu bezeichnen seien, zurück. Unzulänglicher noch, als früher, war jetzt, was man für die Unterscheidung der Salze einer und derselben Säure in diesem Sinne in Anwendung gebracht hatte, und als unmöglich mußte es erscheinen, daß man auch hier noch als neutrale Salze etwa die bezeichnen wolle, in welchen 1 Atom-, Verbindungs- oder Aequivalentgewicht Säure auf 1 At. Base RO enthalten sei.

An den verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure lernte man zuerst beachten, was später für die genauere Erkenntniß der Säuren überhaupt so wichtig geworden ist: das Verhältniß der Atomgewichte, nach welchem basische Substanz mit einer Säure, je nach der Natur der letzteren, vereinigt sein müsse. Als wirklich verschiedene Säuren wurden allerdings damals die s. g. Modificationen der Phosphorsäure noch nicht von allen Chemikern betrachtet. Graham war der Ansicht, es gebe nur Eine Phosphorsäure, und was man als Modificationen derselben zu unterscheiden habe, seien Verbindungen derselben mit inniger gebundenem Wasser (oder das Wasser vertretender Base in den Salzen) nach verschiedenen Verhältnissen. Andere Che-

miker, Berzelius z. B., hielten es für wahrscheinlicher, daß man die Existenz isomerer Modificationen der Phosphorsäure selbst: PO^5 o. $ЬO^5$, je nach dem dem Phosphoratom beigelegten Gewicht, anzunehmen habe, deren Verschiedenheit auf ungleicher Lagerung der hier vereinigten elementaren Atome beruhe, aber darüber, wie die Lagerung eine ungleiche sei, ließ sich nicht einmal eine Vermuthung aussprechen. Die Phosphorsäure gab einen nicht erklärbaren Fall von Isomerie ab, wenn man der bisher für die Hydrate und Salze sauerstoffhaltiger Säuren gültigen Lehre gemäß annahm, wasserfreie Phosphorsäure sei als näherer Bestandtheil in den Verbindungen der verschiedenen Modificationen derselben enthalten, in ihnen mit ungleichen Eigenschaften ausgestattet, was das Verhältniß der Vereinigung mit basischer Substanz und die Reactionen betrifft. Eine Erklärung dieser ungleichen Eigenschaften schien sich aber später bei anderer Auffassung der näheren Bestandtheile zu ergeben, welche man in den s. g. Hydraten und den Salzen sauerstoffhaltiger Säuren anzunehmen habe.

H. Davy hatte, wie S. 488 ff. berichtet wurde, von 1810 an sich dagegen ausgesprochen, daß alle solche Verbindungen in der bis dahin vorausgesetzten Weise: als aus Wasser oder eigentlicher Base einerseits und wasserfreier Sauerstoffsäure andererseits bestehend zu betrachten seien, ohne daß er indessen die s. g. Hydrate oder die Salze sauerstoffhaltiger Säuren als aus Wasserstoff oder Metall einerseits und einer, dem Cyan oder dem Chlor sich ähnlich verhaltenden Sauerstoffverbindung andererseits bestehend angesehen hätte. Es war S. 491 ff. hervorzuheben, daß Dulong zuerst, 1815, die letztere Auffassung vorbrachte und welchen Widerspruch dieselbe damals fand. Die ältere Lehre über die Constitution der s. g. Hydrate und der Salze der Sauerstoffsäuren blieb die herrschende. Von den sie bestreitenden Ansichten der genannten berühmten Forscher kam in der nächstfolgenden Zeit manchmal noch Dulong's Vorstellungsweise in Erinnerung (vgl. S. 494 ff.), aber nicht zu Annahme und wei-

terer Ausbildung; ohne Einfluß war, daß L. Gmelin 1829*) für die s. g. Hydrate organischer Säuren es als wahrscheinlicher ansah, sie enthalten nicht fertig gebildetes Wasser sondern bei der Einwirkung von Metalloxyd auf sie bilde sich erst Wasser, während Metall an die Stelle von Wasserstoff in der Säure trete; unbeachtet blieb, daß um 1830 einige Chemiker von geringerer Autorität (Th. Clark 1826, J. J. Griffin 1834) den Wasserstoff in jenen Hydraten, das Metall in den Salzen nicht als mit Sauerstoff zu Wasser oder Oxyd verbunden betrachteten, und welche Zusammenfügung der anderen Elemente da angenommen oder wie von einer Annahme näherer Bestandtheile ganz abgesehen und die Angabe der Zusammensetzung auf die der Elemente und des Verhältnisses derselben beschränkt wurde. — Den meisten Chemikern galt die ältere Lehre als etwas kaum zu Bezweifelndes; ihr gemäß wurde fast durchweg die Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen Säuren und Salze angegeben, und die Gewohnheit, in dem Sinne dieser Lehre die Thatsachen zu deuten, befestigte die Ueberzeugung von der Richtigkeit derselben: daß wirklich Wasser oder Metalloxyd und wasserfreie Säure als gesonderte Bestandtheile in den s. g. Hydraten und den Salzen sauerstoffhaltiger Säuren enthalten seien.

Aber auch Solche, die ein besseres Urtheil darüber hatten, mit welcher Sicherheit sich über die näheren Bestandtheile chemischer Verbindungen urtheilen lasse, hielten die ältere Lehre für diejenige, welche dem chemischen Verhalten der Salze am Besten entspreche, die wichtigsten Thatsachen am Besten auszudrücken gestatte. So Berzelius, als er 1833 (in seinem Jahresbericht für 1832) besprach, in wie verschiedener Weise man sich die zu einem Atom eines sauerstoffhaltigen Salzes zusammengetretenen elementaren Atome gruppirt denken könne, z. B. die in dem als selensaures Zinnoxydul bezeichneten Salze enthaltenen so, wie Dies die Formeln $SnO + SeO^3$, $Sn + SeO^4$, $SnSe + 4O$, $SnO^2 + SeO^2$ angeben. Wäre die Lagerung der hier vereinigten Atome immer

*) Handbuch der theoretischen Chemie, 3. Aufl., Bd. II, S. 19.

dieselbe, so würden alle diese Vorstellungen gleich zulässig sein; veranschauliche man sich den Bau des zusammengesetzten Atomes, so werde es namentlich klar, daß die den beiden ersten Formeln entsprechenden Ansichten gleich richtige seien und es ganz gleichgültig sei, welcher von ihnen man zur Versinnlichung der Zusammensetzungsverhältnisse den Vorzug gebe, wenn man nur consequent bei Einer bleibe. Aber die Existenz isomerer Verbindungen, hier des selenigsauren Zinnoxyds neben dem selensauren Zinnoxydul, schließe eine gewisse Annahme für die Gruppirung der Elemente in einer der Verbindungen aus, wenn man diese Annahme für die andere mache; die Verschiedenheit der beiden genannten isomeren Verbindungen, ihr ungleiches Verhalten gegen ein Alkali werde durch die Formeln SnO, SeO^3 und SnO^2, SeO^2 ausgedrückt. So auch, als Berzelius bald nachher (in seinem Jahresbericht f. 1833) noch einmal darlegte, in welchem Sinne er die Frage über die Constitution solcher Verbindungen auffasse. Könnte man in einem sauerstoffhaltigen Salze wie z. B. dem schwefelsauren Kupferoxyd die Lagerung der Atome wirklich sehen, so würde man weder die Säure noch das Oxyd gesondert existirend finden, denn Alles sei da ein einziger zusammenhängender Körper. In ganz entsprechender Weise, wie so eben angegeben wurde, könne man sich auch hier sehr verschiedene Vorstellungen über den binären Bau des Salzatoms machen, welchen gleiche Gültigkeit zuzuerkennen sei, so lange der Zusammenhalt zwischen den Atomen fortdauere. Aber für die Erfassung, wie das Salzatom sich bei Einwirkung der Electricität oder anderer Körper, zumal auf nassem Wege, verhalte, seien einige dieser Vorstellungen weniger geeignet; bei Betrachtung der Verbindung als $Cu + SO^4$ begreife sich die Ersetzung des Kupfers durch ein anderes Metall, aber bei Wegnahme des Kupfers ohne Ersetzung desselben zerfalle der andere Bestandtheil SO^4 zu SO^3 und O; betrachte man hingegen, wie Dies anderen Zersetzungen entspreche und auch die Ersetzung des Kupfers durch ein anderes Metall begreifen lasse, das Salz als $CuO + SO^3$, so habe man zwei existenzfähige Bestandtheile, aus welchen es

wieder zusammengesetzt werden könne. Es sei anzunehmen, daß in diesen einfacheren Substanzen, CuO und SO^3, die elementaren Atome so zu einander liegen, wie in der Verbindung derselben, dem Salzatom, während bei der Zersetzung des letzteren zu anderen Substanzen die relative Lage der Atome abgeändert werde. Bei der Besprechung von Untersuchungen, welche 1836 bezüglich neuer sauerstoffhaltiger salzartiger Verbindungen bekannt wurden, äußerte sich Berzelius in seinem Jahresbericht unter Darlegung, wie man sich in verschiedenen solchen Salzen die die kleinsten Theilchen derselben zusammensetzenden elementaren Atome räumlich geordnet denken könne, einmal mehr in dem Sinne, daß ein Gesondertsein näherer Bestandtheile in einem derartigen Theilchen nicht anzunehmen sei, und geradezu dahin, daß eine wasserfrei abgeschiedene Säure wohl etwas Anderes sein könne, als was in dem Hydrat oder einem Salz derselben Säure als der saure Bestandtheil stehe; auf die der hergebrachten Vorstellung über die Constitution der sauerstoffhaltigen Salze entgegengestellte: daß diese Salze auch als nach Art der Haloïdsalze aus Metall und einem zusammengesetzten Salzbilder bestehend angesehen werden können, nahm er hier als auf eine wohlbekannte Bezug, aber bei der Benutzung der ersteren, offenbar von ihm noch als dem Verhalten der betreffenden Verbindungen entsprechender beurtheilten, blieb er. Der älteren Lehre gab Dumas 1836 in seinen Vorlesungen über die Philosophie der Chemie vor jeder anderen über die Constitution jener s. g. Hydrate und Salze aufgestellten Ansicht den Vorzug, namentlich vor der Dulong's, von welcher er da meinte, sie sei die Davy's und durch Dulong nur unterstützt worden. Betrachte man die s. g. Hydrate der Sauerstoffsäuren als die eigentlichen Säuren und sie als Wasserstoff-, die Salze als Metallverbindungen sauerstoffhaltiger Radicale, so ergebe sich allerdings Uebereinstimmung bezüglich der Constitution aller Säuren und aller Salze, der sauerstoffhaltigen und der sauerstofffreien; aber wenn auch diese Betrachtungsweise die Chemie beträchtlich zu vereinfachen scheine, so sprechen doch gewichtige Gründe dafür, sie

zu verwerfen. In den Sauerstoffsäuren und den Salzen derselben müßte man als Radicale Verbindungen annehmen, deren Existenz gänzlich unbewiesen sei, und die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure, welche so leicht in einander übergehen, und deren gegenseitige Beziehungen durch die einfachen Formeln für die Hydrate: $PO^5,3HO$, $PO^5,2HO$, PO^5,HO so gut ausgedrückt werden, — diese Modificationen der Phosphorsäure müßte man sogar als Wasserstoffverbindungen ganz verschiedener Radicale: als PO^8,H^3, PO^7,H^2, PO^6,H betrachten. Endgültig entschieden sei die Frage allerdings noch nicht; habe man auch seiner Ansicht nach die Davy-Dulong'sche Betrachtungsweise zur Zeit zurückzuweisen, so könne sie doch jeden Augenblick durch eine neue Entdeckung das Uebergewicht über die ältere Lehre gewinnen.

Veranlassung, Dies anzuerkennen, schienen bald die für einige organische Säuren erhaltenen Resultate zu geben. Berzelius hatte früher für die als wasserfrei betrachteten Salze der Citronsäure die Formel $C^4H^2O^4,RO$ gefunden, in der getrockneten freien Säure jedoch auf $C^4H^2O^4$ nicht 1 At. HO sondern nur $^2/_3$ dieser Menge Wasser. 1832 fand er, daß einzelne jener Salze bei stärkerem Erhitzen noch $^1/_3$ HO verlieren und dann in Wasser gelöst doch die ursprünglichen citronsauren Salze geben; er betrachtete es als möglich, daß in den stärker erhitzten Salzen ein Umwandlungsproduct der Citronsäure enthalten sei, welches bei Einwirkung von Wasser diese wieder zu bilden vermöge. Anderer Ansicht war 1837 Liebig, welchem sich Dumas anschloß*). Unter Bezugnahme darauf, daß nach ihren Versuchen viele, nach Berzelius wasserfreie citronsaure Salze Wasser in dem von Diesem gefundenen Verhältnisse verlieren können, betrachteten jene beiden Forscher 1837**) dieses

*) Vgl. Comptes rendus, T. VI, p. 823; Ann. d. Pharm., Bd. XLIV, S. 57.

**) Comptes rendus, T. V, p. 863; Poggendorff's Annalen, Bd. XLII, S. 445.

Wasser als nicht zu der Constitution der Citronsäure gehörig; das Atomgewicht der wasserfreien Citronsäure sei nicht durch $C^4H^2O^4$ sondern durch $C^{12}H^5O^{11}$ auszudrücken, und dieses Atomgewicht Citronsäure habe man als mit 3HO die für sich getrocknete Säure, als mit 3RO die wirklich wasserfreien neutralen Salze bildend zu betrachten. Auch für die Weinsäure, deren Atomgewicht Berzelius durch $C^4H^2O^5$ (in der krystallisirten Säure mit HO, in den neutralen Salzen mit RO vereinigt) ausgedrückt hatte, glaubten Liebig und Dumas, daß es zu berichtigen sei, da auch weinsaure Salze (namentlich der Brechweinstein) ähnlich wie die citronsauren bei dem Erhitzen Wasser ausgeben können, dessen Elemente irrthümlich als zu der Constitution der Säure gehörig betrachtet worden seien; das Atomgewicht der wasserfreien Weinsäure sei richtiger durch $C^8H^2O^8$ gegeben, die Zusammensetzung der krystallisirten Säure durch $C^8H^2O^8, 4HO$, die der neutralen Salze durch $C^8H^2O^8, 2RO, 2HO$. Bedeutend vereinfacht werden aber die Formeln der Verbindungen dieser Säuren, wenn man die letzteren als Wasserstoffsäuren betrachte: die Weinsäure z. B. als $C^8H^2O^{12}, H^4$ und den mit dem Radical $C^8H^2O^{12}$ vereinigten Wasserstoff als in den Salzen der Weinsäure theilweise oder vollständig durch Metall ersetzt. In ähnlicher Weise lasse sich die Constitution der Citronsäure, der Mekonsäure, der Cyanursäure betrachten, und von diesem neuen Gesichtspunkt aus ergebe sich eine unerwartete Erweiterung für die Ansichten, welche Dulong bezüglich der Oxalsäure ausgesprochen habe.

Die Anführung von Einzelheiten war nicht zu vermeiden bei der Angabe, wie hier wieder hervorragende Chemiker sich von der Lehre lossagten, daß in den s. g. Hydraten und Salzen von Sauerstoffsäuren wasserfreie Säure neben Wasser oder Oxyd enthalten sei, und wie sie der Betrachtung mindestens einzelner solcher s. g. Hydrate als Wasserstoffsäuren den Vorzug gaben; wie außerdem hier zur Sprache gebracht wurde, daß es Säuren gebe, auf deren Atomgewicht nach der Ausdrucksweise der älteren Lehre in den Hydraten oder Salzen immer mehrere Atomgewichte

basischer Substanz (HO oder RO) kommen. Gegen solche Ansichten, welche auf durchgreifende Abänderungen des chemischen Systemes hinausgingen, wurde auch sofort durch Berzelius (in seinem Jahresbericht für 1837) Einspruch erhoben, welcher namentlich die Idee von einer Säure, deren Atom zur Sättigung 3 At. Base bedürfe, als eine Verirrung bezeichnete, als ein Aufgeben der Grundsätze, an welche man sich bei der Bestimmung von Atomgewichten zu halten habe. Aber die Ansichten, welche da von ihm als unnöthige und unzulässige Neuerungen enthaltend bestritten wurden, blieben jetzt beachtet, und erhöhte Bedeutung erlangten sie durch die ausführlichere Darlegung und bestimmtere Formulirung, welche Liebig der im Vorhergehenden besprochenen Mittheilung bald nachfolgen ließ.

Liebig's Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren*), die 1838 veröffentlicht auf die Vorstellungen der Chemiker einen so großen Einfluß ausgeübt hat, enthielt neben umfangreichen experimentalen Untersuchungen über die Zusammensetzung vieler organischer Säuren und der Verbindungen derselben die theoretischen Resultate, welche aus den für diese Säuren erkannten Thatsachen abzuleiten seien.

Liebig erörterte zunächst, in der Ausdrucksweise der älteren Lehre über die Constitution der Hydrate und der Salze sauerstofffreier Säuren, nach welchen Verhältnissen die verschiedenen Säuren sich mit Basen verbinden. Die Chemiker seien gewohnt gewesen, die Quantität Säure, welche sich mit 1 At. Base vereinige, als das Gewicht von 1 At. Säure zu betrachten; aber für eine größere Anzahl organischer Säuren sei Dies entschieden eben so irrig wie für die Phosphorsäure und die Arsensäure. In den Verbindungen der gewöhnlichen Phosphorsäure kommen auf 1 At. der letzteren 3 At. basischer Substanz; die verschiedenen Salze, welche mit derselben Base gebildet werden können, stehen hier nicht in der Beziehung zu einander, wie die basischen, neutralen und sauren Salze solcher Säuren, deren neutrale Salze

*) Annalen der Pharmacie, Bd. XXVI, S. 113.

1 At. Säure auf 1 At. Base enthalten; von den Doppelsalzen der letzteren Säuren unterscheiden sich auch die, zwei verschiedene Basen enthaltenden Salze der Phosphorsäure, und namentlich gehe in jene Doppelsalze nicht Natron neben Kali ein, während die Phosphorsäure ein, diese beiden Alkalien enthaltendes Salz zu bilden vermöge. Dieses Verhalten, sagte Liebig, trenne die Phosphorsäure und die Arsensäure von der größeren Zahl aller anderen Säuren; in ihrer Eigenschaft, sich mit mehreren Atomen Base zu verbinden, liege an und für sich die Fähigkeit, Salze derselben Classe mit verschiedenen Basen zu bilden, verschieden von denen, die man Doppelsalze nenne. Ausdrücklich hob er hervor, daß er diesen Charakter als entscheidend für die Constitution dieser und aller Säuren betrachte, welche ähnliche Verbindungen wie die Phosphorsäure bilden. Dafür, daß eine Säure als eine solche anzusehen sei, deren Atomgewicht wie das der gewöhnlichen Phosphorsäure sich mit 3 At. basischer Substanz verbinde, kam auch noch wesentlich in Betracht die Existenz so zusammengesetzter verschiedener Reihen von Salzen, daß diese sich von einem, 3 At. basischen Wassers enthaltenden Hydrat der Säure durch Eintreten von Base RO an die Stelle von 1, 2 o. 3 At. HO ableiten lassen. In entsprechender Weise wurde beurtheilt, ob einer Säure ein Atomgewicht zukomme, welches (wie das der Pyrophosphorsäure) sich mit 2 At. basischer Substanz vereinige. Beachtet wurde auch als ein Beweis für die Existenz solcher Säuren, in deren neutralen Salzen sich nicht 1 At. Säure auf 1 At. Base annehmen lasse, daß in einzelnen Fällen nach den Resultaten der Analyse bei dieser Annahme auf 1 At. Base Bruchtheile von Atomen der in der Säure enthaltenen Elemente kommen. — Für eine große Anzahl von Säuren besprach Liebig ausführlich, welche Resultate sich bezüglich der ihnen beizulegenden Formeln und Atomgewichte und der Verbindungsverhältnisse ergeben. Die Cyanursäure mit einem dreimal so großen Atomgewicht als das der Cyansäure, die Mekonsäure $C^{14}HO^{11}$ (wasserfrei gedacht), die Citronsäure $C^{12}H^{5}O^{11}$, die Gerbsäure seien solche Säuren, deren Hydrate 3 At. Wasser,

deren Salze 3 At. basische Substanz auf 1 At. der Säure enthalten; die Knallsäure mit einem zweimal so großen Atomgewicht als das der Cyansäure, die Komensäure $C^{12}H^{2}O^{8}$, die Weinsäure $C^{8}H^{4}O^{10}$, die Schleimsäure $C^{12}H^{8}O^{14}$ und mehrere andere organische Säuren seien solche, deren Hydrate 2 At. Wasser, deren Salze 2 At. basische Substanz auf 1 At. der Säure enthalten. — Solche Säuren unterschied Liebig da auch durch die seitdem beibehaltenen Benennungen von denjenigen, deren Atomgewicht sich mit 1 At. Wasser zu Hydrat, mit 1 At. Base zu einem neutralen Salze vereinige. Man könne die Säuren, sprach er da aus, in einbasische, zweibasische und dreibasische eintheilen, und habe dann unter einer zweibasischen Säure eine solche zu verstehen, deren Atom sich mit 2 At. Base vereinige, in der Art, daß diese beiden Atome Base 2 At. Wasser in der Säure (dem Hydrate der wasserfrei gedachten Säure) ersetzen; eine entsprechende Definition ergab sich dafür, was unter einer dreibasischen Säure zu verstehen sei.

An diese Darlegungen, welche er als wesentlich einen Ausdruck für beobachtete Thatsachen abgebend ansah, knüpfte Liebig noch Betrachtungen an, die er selbst als die Entwickelung einer Hypothese bezeichnete. Sie betrafen die Frage, ob man in den s. g. Hydraten und Salzen sauerstoffhaltiger Säuren wirklich Wasser oder Metalloxyd einerseits, wasserfreie Säure andererseits als nähere Bestandtheile anzunehmen habe oder der Ansicht gemäß, welche von Davy für einige Säuren aufgestellt und von Dulong auf die Oxalsäure angewendet worden sei, Wasserstoff oder Metall als den einen, alles damit Verbundene als den anderen näheren Bestandtheil. Seit Jahren sei er bemüht gewesen, Beweise zur Begründung dieser letzteren Hypothese aufzufinden, denn wie verkehrt und widersinnig dieselbe auch erscheinen möge, liege doch in ihr eine tiefe Bedeutung, sofern sie die chemischen Verbindungen in eine harmonische Beziehung zu einander bringe: die Schranke nämlich niederreiße, welche zwischen den Wasserstoff- und den Sauerstoffsäuren, den Salzen steren und der letzteren aufgerichtet worden sei. Die

herrschende Ansicht über die Constitution der sauerstoffhaltigen Salze beruhe nicht auf dem Nachweis, daß wirklich Säure und Base in ihnen vorhanden seien; man wisse Nichts bezüglich des Zustandes, in welchem sich die Elemente zweier zusammengesetzter Körper befinden, sobald sich diese zu einer chemischen Verbindung vereinigt haben, und wie man sich die Elemente in der Verbindung gruppirt denke, beruhe nur auf Uebereinkunft, die bei der herrschenden Ansicht durch die Gewohnheit geheiligt sei. Wenn man Davy's Ansicht gemäß das Schwefelsäurehydrat als die Wasserstoffsäure eines zusammengesetzten Radicals, als $SO^4 + H$, und das schwefelsaure Kali entsprechend als $SO^4 + K$ betrachte, so widerstrebe allerdings die durch die letztere Formel ausgedrückte Annahme, Kalium sei in diesem Salz neben einer sauerstoffhaltigen Substanz enthalten, den gewohnten Vorstellungen; aber etwas ebenso Unwahrscheinliches gestehe man doch für die Schwefelcyanverbindungen zu, in welchen man Wasserstoff, Kalium u. a. als mit einem allen Schwefel enthaltenden Radical enthalten annehme, während man sich in den, diesen Verbindungen ganz entsprechenden der Cyansäure den Sauerstoffgehalt auf zwei nähere Bestandtheile vertheilt denke. Die Ansichten über die Constitution chemischer Verbindungen seien nur Verdeutlichungen des Verhaltens der letzteren; eine sichere Schlußfolgerung auf die Constitution eines Körpers lasse sich daraus, welche Zersetzungen dieser zeige, nicht ziehen, schon deßhalb nicht, weil die Zersetzungsproducte unter verschiedenen Bedingungen verschiedene seien; jede Ansicht über die Constitution eines Körpers sei wahr für gewisse Fälle, ungenügend für andere. Von diesem Gesichtspunkt aus sei auch Davy's Theorie zu beurtheilen, welche Liebig entwickelte. Säuren seien hiernach — so faßte Liebig das Ergebniß dieser Entwickelung zusammen — gewisse Wasserstoffverbindungen, in welchen der Wasserstoff vertreten werden könne durch Metall, neutrale Salze die bei der Vertretung dieses Wasserstoffs durch eine äquivalente Menge Metall resultirenden Körper. Der Davy'schen Theorie wurde der herrschenden Lehre gegenüber zunächst nur vindicirt, daß sie eine

große Zahl chemischer Thatsachen einheitlicher zusammenfasse; aber Einzelnes wurde doch als gerade nach ihr verständlich dargelegt. So die Existenz der verschiedenen Phosphorsäuren, welche sich dann als Wasserstoffverbindungen verschiedener Radicale (als PO^8,H^3; PO^7,H^2; PO^6,H) ergeben; so, weßhalb die Silbersalze von Säuren die vorzugsweise zur Ermittelung des Atomgewichtes der letzteren geeigneten Salze seien: weil bei Annahme, der ersetzbare Wasserstoff einer Säure bilde bei Einwirkung eines Metalloxydes mit dem Sauerstoff desselben Wasser, ein leicht reducirbares Metalloxyd besonders geeignet sein müsse, jenen Wasserstoff vollständig austreten zu lassen.

Der Einfluß dieser Betrachtungen auf die Ansichten der Chemiker gab sich nicht etwa darin kund, daß jetzt allgemeiner die s. g. Hydrate und Salze sauerstoffhaltiger Säuren im Sinne der Theorie, welcher Liebig den Vorzug gegeben hatte, formulirt worden wären. Liebig selbst betrachtete diese Theorie als weniger geeignet für die unorganische Chemie, weil sie eine Menge nicht darstellbarer Radicale voraussetze; dieser Einwurf habe in der organischen Chemie weniger zu bedeuten, wo auch fast alle s. g. wasserfreien Säuren nicht darstellbar und nur Vorstellungen seien. Die bisher herrschende Lehre bezüglich der Constitution jener Hydrate und Salze wurde im Allgemeinen beibehalten für die Angabe der Zusammensetzung wie für die Benennung solcher Verbindungen; aber deutlicher als vorher waren jetzt doch Viele sich Dessen bewußt, daß nicht etwas sicher Erkanntes darin ausgesprochen sei, daß eine andere Vorstellung über die Gruppirung der Elemente zu näheren Bestandtheilen dieser Verbindungen eine gleichfalls berechtigte oder selbst richtigere sei, und oft findet sich in der nächstfolgenden Zeit Bezugnahme auf die Theorie, welche auf den von Davy und Dulong gegebenen Grundlagen jetzt weiter entwickelt und zur Beachtung der Chemiker gebracht war. Darüber, in welcher Weise Dieses geschah, hatte ich hier etwas eingehender zu berichten; was dann

von Einzelnen zur Unterstützung dieser Theorie vorgebracht wurde, kann aber hier nicht besprochen werden.

In der Ausdrucksweise der bisher geltenden Ansicht über die Constitution der s. g. Hydrate und Salze sauerstoffhaltiger Säuren fand auch zunächst die Lehre von den mehrbasischen Säuren Eingang bei den Chemikern. Bezüglich dieser Lehre muß ich mich gleichfalls hier darauf beschränken, darzulegen, wie sie in die Chemie eingeführt wurde, und davon abstehen, eben so ausführlich zu verfolgen, wie ihr widersprochen wurde und wie sie sich befestigte. Ausdauernd wurde sie, wenigstens in der von Liebig ihr gegebenen Ausdehnung, durch Berzelius bestritten, wenn Dieser auch nicht in Abrede stellte, daß einzelne Säuren ein ihr entsprechendes Verhalten zeigen; noch 1846 betrachtete Berzelius die Lehre von den mehrbasischen Säuren als eine, welche vorzugsweise dazu beigetragen habe, die Begriffe irre zu leiten und richtigere Erkenntniß zu verhindern. Aber in weiterer Ausdehnung, als ihr vorher gegeben war, befestigte sich diese Lehre bald, namentlich als die genaueren Kennzeichen anerkannt wurden, nach welchen einbasische und mehrbasische Säuren zu unterscheiden seien und die Basicität einer Säure sich feststellen lasse: Kennzeichen wie die dem chemischen und dem physikalischen Verhalten einer Säure, den Beziehungen, die zwischen den Raumerfüllungen des Formelgewichtes der Säure und ihres neutralen Aethers statthaben, der besseren Erkenntniß der relativen Gewichte, mit denen gewisse Elemente (Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel z. B.) in Verbindungen eingehen, entnommenen, auf welche hin Gerhardt schon 1842 die Oxalsäure, die Kohlensäure, die Schwefelsäure — die bis dahin als einbasische angesehen worden waren — als zweibasische Säuren betrachtete. Was Gerhardt hier, was dann weiter er und Laurent als die verschiedenbasischen Säuren charakterisirend nachwiesen und bald als Merkmale für die Unterscheidung derselben zusammenstellten, ist heute noch in solcher Weise beachtet, daß ich bei specielleren Angaben darüber nicht zu verweilen brauche, wie durch die genannten Chemiker die Lehre von den mehrbasischen

Säuren ihrer jetzigen Ausbildung zugeführt wurde; und auch nur zu erinnern habe ich hier daran, daß die sie vervollständigende Unterscheidung zwischen der Basicität und der s. g. Atomicität einer Säure, so wie diese Unterscheidung sich erhalten hat, durch Wurtz 1859*) formulirt wurde.

Bei den von uns bisher betrachteten Erweiterungen und Abänderungen des von Lavoisier begründeten Systemes waren die Chemiker im Allgemeinen Einer Ansicht treu geblieben oder, schien sie zeitweise auch für einzelne Körperclassen aufgegeben, bald wieder zu ihr zurückgekehrt: daß nämlich, wenn man sich überhaupt bezüglich der Constitution der chemischen Verbindungen eine Vorstellung machen wolle, man dieselben als binär gegliedert zu betrachten habe. Bei allen Meinungsverschiedenheiten darüber, wie die elementaren Atome in den Säuren, den Salzen u. a. zu näheren Bestandtheilen gruppirt zu denken seien, ging man davon aus oder kam man darauf zurück, daß jede Verbindung aus zwei Bestandtheilen zusammengefügt sei, jeder dieser Bestandtheile, wenn noch zusammengesetzt, wiederum aus zwei Substanzen bestehe u. s. f. Wie diese Anschauungsweise in der electrochemischen Theorie Ausdruck und durch sie Unterstützung fand, wurde S. 499 ff. besprochen. Auch die Radical-

*) Bulletins de la Société chimique de Paris, 1859, p. 38, ausführlicher Ann. de chim. et de phys., 3. sér., T. LVI, p. 342, bei der Discussion der Natur der Milchsäure und der Glycolsäure. Millon's Unterscheidung ein- und mehratomiger Basen oder Säuren (1845; Ann. de chim. et de phys., 3. sér., T. XIII, p. 142) hatte sich auf etwas ganz Anderes bezogen; Malaguti hatte (1853; Leçons élémentaires de chimie, p. 331) als ein- oder mehratomige Säuren diejenigen benannt, welche von Anderen als ein- oder mehrbasische bezeichnet wurden. Eine andere Bedeutung, als nachher bei Wurtz, hatte 1856 bei Gerhardt (Traité de chimie organique, T. IV, p. 641, vgl. auch p. 805 s.) die Unterscheidung der Basicität und der Atomicität einer Säure: die Aetherschwefelsäure z. B. sei einbasisch, aber (da ihr Molecul bei der typischen Betrachtungsweise auf 2 Mol. Wasser zu beziehen sei) zweiatomig.

theorie war dieser Theorie entsprechend ausgebildet worden: unter Anerkennung des ungleichen electrochemischen Charakters verschiedener Elemente und unter Berücksichtigung dieses Charakters für die Beurtheilung, wie ein gewisses Element als ein näherer Bestandtheil oder in einem näheren Bestandtheil einer Verbindung enthalten sei. Elemente von so eminent electronegativem Charakter, wie Sauerstoff oder Chlor, wurden betrachtet als den negativen Theil einer einfacheren Verbindung oder der Bestandtheile einer complicirter zusammengesetzten abgebend, als mit einem unzerlegbaren Körper oder zusammengesetzten Radicalen zu Oxyden oder Chloriden vereinigt, oder als auf zwei nähere Bestandtheile vertheilt: der Sauerstoff auf die Säure und das Oxyd oder das Wasser in den Salzen oder den Hydraten sauerstoffhaltiger Säuren, das Chlor auf ein Chlorür und den Chlorwasserstoff, welchen man etwa damit verbunden annahm. Abgesehen davon, daß nach der erweiterten Wasserstoffsäurentheorie von säure- und salzbildenden sauerstoffhaltigen Radicalen gesprochen wurde, nahmen einige Chemiker auch im Anschluß an das bisher herrschende System sauerstoffhaltige Radicale wie z. B. das Benzoyl an; aber wie **Berzelius** und die ihm sich anschließenden Chemiker solche Annahmen verwarfen und den Sauerstoff seiner electrochemischen Natur nach als außerhalb eines Radicals stehend betrachteten, so wurde Dies während der Ausbildung der Radicaltheorie noch allgemeiner für das Chlor anerkannt: daß es wohl mit einem, aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radical vereinigt sein aber nicht mit den so eben genannten Elementen in die Zusammensetzung eines Radicals eingehen könne.

Die letztere Ansicht, welche wesentlich auf die Annahme der electrochemischen Verschiedenheit des Chlors und des Wasserstoffs gegründet war, und damit zugleich die ganze bisherige Auffassung der Constitution der organischen Verbindungen unter Voraussetzung in ihnen enthaltener zusammengesetzter Radicale wurde erschüttert durch die Erkenntniß, daß Chlor an die Stelle von Wasserstoff in solchen Verbindungen unter Fortdauer des

chemischen Charakters derselben eintreten kann. Die Lehre von der binären Gliederung der chemischen Verbindungen im Allgemeinen kam dadurch in Anfechtung; bestritten wurde sie zunächst auf dem Gebiete der organischen Chemie, auf welches sie von dem, länger bereits durch sie beherrschten der unorganischen Chemie aus sich ausgedehnt hatte. Der ganzen Sachlage nach bot die organische Chemie das geeignetere Terrain für die Bekämpfung des älteren chemischen Systemes, welches auf der Annahme solcher Gliederung der chemischen Verbindungen beruhte. Für die der unorganischen Chemie zugehörigen Substanzen waren — ich hatte namentlich S. 497 f. daran zu erinnern — Ansichten bezüglich der binären Zusammenfügung schon früher in Geltung, als die Elementarzusammensetzung derselben richtig erkannt war; den älteren Ansichten waren dann die neueren angepaßt worden, und was an Uebereinstimmung zwischen jenen und diesen vorlag, diente den letzteren zur Unterstützung. Anders stand es für die organischen Verbindungen; hier ging — sehen wir ab von verfrüht geäußerten und zunächst wirkungslos gebliebenen Betrachtungen — die genauere Erkenntniß der Elementarzusammensetzung und der Versuch, für die relativen Gewichte der kleinsten Theilchen durch s. g. empirische Formeln einen Ausdruck zu gewinnen, der Aufstellung von Ansichten darüber voraus, wie die Elemente zu näheren Bestandtheilen in diesen kleinsten Theilchen gruppirt seien; und welchen Einfluß die für die unorganische Chemie anerkannten Vorstellungen nach einzelnen Richtungen stets auch für die organische Chemie ausübten: im Ganzen waren doch die speciell innerhalb der letzteren vorgebrachten Auffassungen weniger durch die Tradition gekräftigt, auch ungleichartiger bei verschiedenen Vertretern der Wissenschaft und nicht so übereinstimmend der Mittheilung des Wissens zu Grunde gelegt. Von dem Theile der Chemie aus, auf welchem die Autorität des Hergebrachten weniger zu Herrschaft gekommen war, als auf dem anderen, ging die Bestreitung der Berechtigung jener Autorität überhaupt in wirksamster Weise vor sich.

Daß bei der Einwirkung von Chlor auf solche wasserstoffhaltige Substanzen, welche als den organischen Verbindungen naheſtehend oder zu ihnen gehörig angesehen wurden, Wasserstoff austreten und eine äquivalente Menge Chlor dafür eintreten kann, war schon vorher für einzelne Fälle beobachtet. So hatte z. B. Gay-Lussac bereits 1815 das bei der Einwirkung von Chlor auf Blausäure entstehende Product auf Grund der analogen Volumzusammensetzung desselben mit der der Blausäure aufgefaßt: daß in dem ersteren (acide chlorocyanique) Chlor den Wasserstoff in der letzteren (acide hydrocyanique) ersetze. So hatte Faraday 1821 das Oel des ölbildenden Gases zu s. g. Anderthalb-Chlorkohlenstoff umgewandelt und ausdrücklich bemerkt, daß für jedes Volum Chlor, welches in die erstere Verbindung eintrete, ein gleich großes Volum Wasserstoff aus derselben ausgeschieden werde. So hatten durch Behandlung des Bittermandelöls $C^{14}H^{6}O^{2}$ mit Chlor Wöhler und Liebig 1832 eine Verbindung $C^{14}H^{5}ClO^{2}$ erhalten und geradezu ausgesprochen, daß hier Chlor an die Stelle von Wasserstoff trete. Aber solche vereinzelte Wahrnehmungen hatten noch nicht erkennen lassen, was als Regel bezüglich des Austausches von Wasserstoff gegen Chlor zu betrachten sei, und wo Verbindungen desselben Elementes oder derselben Gruppe von Elementen einerseits mit Wasserstoff, andererseits mit Chlor bekannt waren, trat mehr Unähnlichkeit des chemischen Verhaltens als Uebereinstimmung des letzteren hervor.

Weitergehende Erkenntniß knüpfte sich zunächst an die Beachtung der Ersetzung von Wasserstoff in wasserstoffhaltigen Verbindungen durch eine äquivalente Menge Chlor. Darauf, daß solche Ersetzung in der Regel nach diesem Verhältnisse stattfinde, lenkte Dumas im Anfange des Jahres 1834*) die Aufmerksamkeit der Chemiker: bei der Veröffentlichung von Untersuchungen, welche u. a. auch die Zusammensetzung und die Bildungsweise des Chlorals zum Gegenstande hatten. Unter Bezugnahme auf Das, was Gay-Lussac bei Behandlung des Wachses

*) Annales de chim. et de phys., 2. sér., T. LVI, p. 140 ss.

mit Chlor, was Dumas selbst bei Versuchen über die Einwirkung des Chlors auf Terpentinöl gefunden habe, sprach da [illegible] davon, daß bei solchen Umwandlungen jedes Volum eliminirten Wasserstoffs durch ein gleich großes Volum Chlor ersetzt werde, und aus der Anwendung dieser Regel entsprechend erklärte er, daß aus dem Alkohol ($C^4H^6O^2$; C = 3, H = 0,5 für O = 8) bei der Einwirkung von Chlor Chloral ($C^4HCl^3O^2$) entstehe: der in dem Alkohol ($C^4H^4 + 2HO$) in der Form von Wasser enthaltene Wasserstoff werde durch das Chlor ohne Ersetzung weggenommen, in der zunächst resultirenden Substanz $C^4H^4O^2$ aber werden 3 At. Wasserstoff durch eben so viele Atome Chlor ersetzt. Die für die Einwirkung des Chlors sich ergebende Regel werde gewiß auch für alle anderen, Wasserstoff aus Verbindungen entziehenden Körper gelten, und namentlich auch für Sauerstoff als einen solchen Körper suchte Dumas Dies nachzuweisen. Als allgemein gültig ließe sich wohl vermuthen, daß bei der Einwirkung eines solchen Körpers auf eine wasserstoffhaltige organische Verbindung von dem ersteren eine, der des austretenden Wasserstoffs äquivalente Menge aufgenommen werde; möglich bleibe dann immer, daß die demgemäß entstehende Verbindung sich mit dem einwirkenden Körper selbst noch vereinige. — In der ursprünglichen Mittheilung dieser Untersuchungen an die Pariser Akademie hatte Dumas der Hervorhebung, daß das Chlor gewissen Körpern Wasserstoff unter Ersetzung desselben Atom für Atom entziehe, die Bemerkung hinzugefügt*), dieses Naturgesetz, dieses Gesetz oder diese Theorie der Substitutionen scheine ihm eine besondere Benennung zu verdienen, und er schlage dafür die Bezeichnung Metalepsie vor (μετάληψις, Vertauschung), welche genau [illegible] ausdrücke, daß der der Umwandlung unterliegende Körper ein Element an die Stelle eines anderen, Chlor z. B. an die Stelle von Wasserstoff, aufgenommen habe. Auch das Chloral bilde sich aus dem Alkohol durch Substitution oder Meta-

*) Mémoires de l'Académie des sciences de l'Institut de France, T. XV, p. 548.

lepsie; auch Sauerstoff könne an die Stelle weiteren Verfolge treten, und die Essigsäure gehöre gleichfalls zu den mehr zu der Producten des Alkohols, welchen Dumas übrigens gegebenen auch Essigsäureäther und Ameisensäure zurechnete. seine eigene

Unter einem allgemeineren Gesichtspunkt war jetzt die Vertretung des Wasserstoffs in organischen Verbindungen aufgefaßt; die Grundlage für die Lehre von den Substitutionen und für die Beziehung mehrerer Substanzen auf Eine unter Betrachtung der ersteren als Substitutionsderivate der letzteren war gegeben. Bestimmter noch formulirte Dumas die in der jetzt besprochenen Mittheilung dargelegte Erkenntniß bald nachher*). Die „Theorie der Substitutionen" wurde da von ihm in folgenden Regeln ausgesprochen: Werde einem wasserstoffhaltigen Körper durch Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff u. a. Wasserstoff entzogen, so werde für jedes austretende Atom Wasserstoff 1 At. Chlor, Brom oder Jod oder 1/2 At. Sauerstoff aufgenommen; wenn der wasserstoffhaltige Körper Sauerstoff enthalte, so gelte dieselbe Regel ohne Modification; enthalte der wasserstoffhaltige Körper Wasser, so werde der Wasserstoff des letzteren ohne Ersatz durch einen anderen Körper hinweggenommen, aber für die Entziehung des dann noch übrigen Wasserstoffs finde der ersten Regel gemäß Ersetzung statt. Das seien Regeln, welche sich aus constatirten Vorgängen ableiten, und die Ableitung solcher Regeln müsse der Aufstellung von Theorien vorangehen.

Die Regelmäßigkeiten, welche Dumas in solcher Weise kennen gelehrt hatte, fanden von 1834 an, zunächst bei jüngeren französischen Chemikern, Beachtung. Aber ein weiterer Schritt in der jetzt eingeschlagenen Richtung wurde auch bald gethan: Laurent, welcher damals (1834) seine mannigfaltigen Forschungen und namentlich seine ausgiebigen Untersuchungen über das Naphtalin und die von demselben sich ableitenden Substanzen bereits begonnen, die bei der Einwirkung des Chlors auf das

*) 1834 im Maiheft des Journal de pharmacie; 1835 im V. Band seines Traité de chimie.

mit Chlor, wachsenden Producte aber noch der älteren Lehre
wirkung des Chlorverbindungen von Kohlenwasserstoffen be-
der Letzteren, brachte in die Substitutionstheorie nach dem Zu-
entzogenen derselben eine neue und fruchtbare Vorstellung: die,
daß das Eingehen von Chlor an die Stelle von Wasserstoff in einer organischen Verbindung die Eigenschaften der letzteren im Allgemeinen ungeändert lasse. Durch eine Reihe von Abhandlungen, von welchen hier eine vollständigere Analyse zu geben nicht thunlich ist, zieht sich die Entwickelung und die Darlegung, die Beanspruchung und die Vertheidigung dieses Gedankens. — Die Substitutionstheorie, wie sie von Dumas gegeben war, erkannte Laurent zunächst, 1835, an*). Aber alsbald, noch 1835, hob er als etwas von ihm selbstständig Erkanntes hervor, daß die Verbindung, in deren Form der substituirte Wasserstoff austrete, frei werden oder mit dem neu entstandenen Substitutionsderivat vereinigt bleiben könne**). 1836, als Laurent seine (später noch einmal zu erwähnende) Theorie der organischen Verbindungen darlegte, nach welcher diese sich ableiten von Kohlenwasserstoffen als s. g. Stammradicalen durch Vertretung des in denselben enthaltenen Wasserstoffs durch andere Elemente nach Aequivalenten, und durch Anlagerung von Elementen oder von Verbindungen, — da trat bestimmter noch hervor die Beachtung des verschiedenen Verhaltens, welches das an die Stelle von substituirtem Wasserstoff in einem Stammradical getretene Chlor und das in der Form von Chlorwasserstoff mit dem Substitutionsproduct vereinigt gebliebene gegen Reagentien zeige***), und die Auffassung eines Substitutionsderivates und der Substanz, von welcher sich dasselbe durch Substitution ableitet, als ähnlich

*) So z. B. in Annales de chim. et de phys., 2. sér., T. LIX, p. 219, 390 s., 405. Vgl. Dumas in derselben Zeitschrift, 3. sér., T. XLIX, p. 487.

**) Comptes rendus, T. I, p. 440; Annales de chim. et de phys., 2. sér., T. LX, p. 223, 327.

***) Comptes rendus, T. II, p. 130, T. III, p. 494; Annales de chim. et de phys., 2. sér., T. LXI, p. 125.

gebauter und analoger Verbindungen. Im weiteren Verfolge dieser Betrachtungen*) kam Laurent mehr und mehr zu der Ansicht, daß die von Dumas als Substitutionstheorie gegebenen Regeln ungenügend und nicht zutreffend seien, daß seine eigene Substitutionstheorie etwas davon ganz Verschiedenes sei. Schon 1837 beanspruchte er diese Theorie als nur ihm zugehörig**), und was er als von ihm erkannt ansah, wahrte er sich ebenso entschieden, als die Lehre von der Substitution der Gegenstand ernstlicherer Angriffe, namentlich von Seiten Berzelius' wurde: als 1838***) Dieser gegen Dumas die Anklage erhob, daß Dessen Substitutionstheorie im Widerspruche mit den Fundamentalprincipien der Chemie und unter Verkennung der electrochemischen Verschiedenheit des Chlors und des Wasserstoffs das Eintreten des ersteren an die Stelle des letzteren in organischen Verbindungen und Analogie der Constitution solcher Substanzen annehme, in deren einer Chlor Wasserstoff in der anderen ersetze. Dumas hielt damals†) an seinem Substitutionsgesetz als einer häufig zutreffenden empirischen Regel fest, verwahrte sich aber ausdrücklich dagegen, daß er dem Substitutionsderivat und der ursprünglichen Substanz analoge Constitution zuschreibe und der Ansicht sei, das in eine organische Verbindung an die Stelle von Wasserstoff eintretende Chlor spiele dieselbe Rolle wie dieser. Seinerseits übernahm Laurent††) Berzelius gegenüber die ganze Verantwortlichkeit für diese Ansicht: für die Behauptung, daß bei Ersetzung des Wasserstoffs durch eine äquivalente Menge eines electronegativen Körpers eine der ursprünglichen noch analoge Substanz entstehe und die Eigenschaften des electronegativen Körpers hier so zu sagen verheimlicht werden, und

*) welche Laurent namentlich auch in seiner, 1837 vorgelegten Doctor-Dissertation entwickelte.

**) Annales de chim. et de phys., 2. sér., T. LXVI, p. 326.

***) In einem Brief an Pelouze: Comptes rendus, T. VI, p. 633; Annales de chim. et de phys., 2. sér., T. LXVII, p. 303.

†) Comptes rendus, T. VI, p. 647, 695.

††) Annales de chim. et de phys., 2. sér., T. LXXII, p. 407.

gerade gegen Dumas nahm hier Laurent die Substitutionstheorie und namentlich den Gedanken, daß das Chlor in gewissen Fällen die Rolle des Wasserstoffs spielen könne, als sein Eigenthum in Anspruch. Aber für Dumas selbst gestaltete sich die Vorstellung, zu welcher er sich in dieser Beziehung zuletzt bekannt hatte, nun anders; als er 1839 die Umwandlung der Essigsäure zu Trichloressigsäure entdeckt hatte: zu der Verbindung, die in auffallenderer Weise, als je vorher beobachtet worden war, Fortdauer der charakteristischen Eigenschaften einer Substanz bei der Ersetzung von Wasserstoff durch Chlor zeigte, — da hob Dumas*) diese Fortdauer des chemischen Charakters in diesem Falle, in anderen Fällen bestimmter hervor, und daß Chlor und Wasserstoff in ähnlicher Weise zum Aufbau chemischer Verbindungen mitwirken können. Unter entschiedenerer Anzweifelung der electrochemischen Theorie und der Gültigkeit der auf sie gegründeten Vorstellungen über die Constitution der organischen Verbindungen legte Dumas damals und ausführlicher 1840**) — da unter Anerkennung, daß schon vor der Beibringung entscheidender experimentaler Beweise für die Identität der Rolle des Wasserstoffs und des substituirenden Chlors Laurent diese behauptet habe — in der nun von ihm entwickelten Lehre von den chemischen Typen die Substitutionstheorie im Wesentlichen in Uebereinstimmung damit dar, wie sie von Laurent aufgefaßt worden war. Das ihm bezüglich der jetzt besser als früher gewürdigten Erkenntniß zukommende Verdienst glaubte Dieser gegen Dumas in weiter gehender Weise sich wahren zu sollen***); und auch nachher noch stets, noch bei der Abfassung seiner letzten und erst nach seinem Tode veröffentlichten Schrift†) war Laurent be-

*) Comptes rendus, T. VIII, p. 609; Ann. d. Pharm., Bd. XXXII, S. 101.

**) Annales de chim. et de phys., 2. sér., T. LXXIII, p. 73; ferner Comptes rendus, T. X, p. 149; Ann. d. Pharm., Bd. XXXIII, S. 258.

***) Comptes rendus, T. X. p. 409; Dumas' Antwort daselbst p. 511; Laurent's Entgegnung in Quesneville's Revue scientifique et industrielle, T. I, p. 339, T. II, p. 50.

†) Méthode de chimie (Paris 1854), p. 241 ss.

strebt, nachzuweisen, daß das die Substitutionstheorie eigentlich Ausmachende von ihm herrühre, daß Dies von Dem, auf was Dumas aufmerksam gemacht habe, wesentlich verschieden und nur das Wort Substitution der Angabe des Einen und des Anderen gemeinsam gewesen sei.

Das Vorhergehende läßt den Antheil ersehen, welchen einerseits Dumas, andererseits Laurent an der Aufstellung und Ausbildung einer Lehre hatte, die bald in Gegensatz zu den bisher bezüglich der Constitution der chemischen Verbindungen geltenden Vorstellungen treten und zur Bestreitung derselben führen mußte. Ich kann hier nicht auf eine Darlegung der Ansprüche eingehen, welche anläßlich der Aufstellung dieser Lehre in Beziehung auf die mit ihr verknüpfte Betrachtung der chemischen Verbindungen unter anderen Gesichtspunkten, als vorher, für noch andere Chemiker erhoben worden sind*). Vollständigkeit in den Angaben: Nennung Aller, die sich an den Discussionen betheiligten, und Aufzählung sämmtlicher dabei gemachten Publicationen und aller damit in Zusammenhang stehenden Arbeiten darf ich auch nicht versuchen, wenn ich jetzt über den Streit zwischen der neuen Lehre und den älteren Ansichten berichte: über die Versuche zur Vertheidigung der letzteren und darüber, welchen Ersatz für die Leistungen derselben bezüglich der Auffassung und Classification der chemischen Verbindungen die Vertreter der Substitutionstheorie auf Grund der letzteren geben zu können glaubten.

Den ersten Anwendungen der Substitutionstheorie zur Deutung chemischer Vorgänge hatte Berzelius dadurch zu begegnen gesucht, daß er ihnen andere, der electrochemischen Betrachtungsweise entsprechende Deutungen als die gewiß naturgemäßeren gegenüberstellte; in den von Laurent 1835 untersuchten chlorhaltigen Derivaten des Naphtalins hatte er z. B. (in seinem Jahresbericht für 1835) Chlorverbindungen sehr ver-

*) Vgl. Quesneville's Revue, T. I, p. 5 ss., 164.

schieden zusammengesetzter aber nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltender Radicale gesehen. — 1836 (vgl. S. 606) veröffentlichte Laurent die Grundzüge einer Theorie der organischen Verbindungen, welche später von ihm weiter ausgebildet wurde: die Grundzüge der nachher als Kerntheorie bezeichneten Lehre, die wesentlich auf dem damals bereits bezüglich der Substitution Erkannten beruhten. Alle organische Verbindungen habe man abzuleiten von Kohlenwasserstoffen, in deren kleinsten Theilchen die Atome der Elemente nach einfachen Zahlenverhältnissen enthalten seien; in diesen s. g. Fundamental- oder Stamm-Radicalen sei Wasserstoff ersetzbar durch äquivalente Mengen anderer Elemente (auch Sauerstoff wurde als in solcher Weise Wasserstoff in dem s. g. Radical ersetzend betrachtet), unter Hervorbringung von s. g. abgeleiteten Radicalen, deren Eigenschaften noch denen der Stamm-Radicale ähnlich seien; jeder dieser Art von Radicalen können sich noch elementare Atome (Sauerstoff oder Chlor oder Wasserstoff z. B.) oder zusammengesetzte Atome (Wasser, Chlorwasserstoff z. B.) anlagern und solche außerhalb eines Radicals angelagerte Atome seien leichter, als die innerhalb eines Radicals an die Stelle von Wasserstoff getretenen, und ohne daß sie ersetzt werden müssen, durch chemische Agentien hinwegzunehmen; die Stamm- und die abgeleiteten Radicale seien neutrale oder mit Säuren verbindbare Substanzen, während durch das Zutreten von Sauerstoff außerhalb des Radicals für die entstehende Verbindung der Charakter einer Säure, durch das Zutreten anderer Elemente für Das, was dann entstehe, wiederum ein besonderer Charakter bedingt werde; die Anzahl der Kohlenstoffatome in dem Radical und die der Wasserstoffatome, welche in demselben vorhanden, beziehungsweise durch äquivalente Mengen anderer Elemente ersetzt seien, sei die nämliche für alle die Verbindungen, welche man als von einem und demselben Radicale sich ableitend zu betrachten habe. Besser zu verdeutlichen, wie er sich die Beziehungen verschiedener Verbindungen zu einem Stamm-Radical denke, das Eintreten des Chlors an die Stelle des Wasserstoffs und daß das erstere die Rolle des

letzteren spielen könne, suchte dann noch Laurent 1837 (vgl. S. 607), indem er die, dann als Stamm-Kerne bezeichneten Kohlenwasserstoffe, von welchen die organischen Verbindungen abzuleiten seien, einfacheren Krystallgestalten: Prismen z. B. verglich, in deren Ecken die Kohlenstoffatome, in deren Kanten die Wasserstoffatome stehen, wo nun an den Enden einer solchen Grundform noch Anderes angelagert aber ohne Vernichtung der Grundform abspaltbar, wo ohne Abänderung der Grundform in ihr enthaltener Wasserstoff durch eine äquivalente Menge eines anderen Elementes unter Hervorbringung von abgeleiteten Kernen ersetzt sein könne. — Auch nach dem Bekanntwerden dieser Betrachtungsweise erachtete es Berzelius nicht als nöthig, sie und Das, was sie bezüglich der Substitution enthielt, zu widerlegen. Nur von einigen der von Laurent 1836 aufgestellten Sätze nahm Berzelius in seinem Jahresberichte Notiz, um die Bemerkung hinzuzufügen, für eine Theorie von solcher Beschaffenheit erscheine ihm eine weitere Berichterstattung als überflüssig. Und wenn Liebig bald nachher (1838) Laurent's Theorie eine eingehendere Besprechung*) zuwendete, so geschah Dies nicht, weil er in ihr etwas Anzuerkennendes fand und um ihr einen Einfluß auf die Entwickelung der Chemie zuzugestehen, sondern um darzulegen, daß sie unwissenschaftlich, unnütz und schädlich sei. Den darstellbaren Kohlenwasserstoffen wurde die Fähigkeit abgesprochen, Verbindungen zu bilden, in welchen sie unzersetzt noch als Bestandtheile enthalten seien; werde einem solchen Kohlenwasserstoff eine gewisse Menge Wasserstoff entzogen, so trete dafür meistens, in Uebereinstimmung mit dem bezüglich der Vertretung der Elemente Erkannten, eine äquivalente Menge des zersetzenden Körpers ein, und diese Art von Zerlegung werde ganz zweckmäßig, so, wie Dies in neuerer Zeit meistens geschehe, als Substitution bezeichnet. Festgehalten wurde von Liebig daran, daß in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale enthalten seien, welche sich wie unzerlegbare

*) Annalen der Pharmacie, Bd. XXV, S. 1.

Körper verhalten (vgl. S. 578); es sei schwer, jetzt eine andere Ansicht zuzulassen, und die Aufgabe der Chemiker sei, aus der großen Zahl dieser Verbindungen die demselben Radical zugehörigen aufzufinden.

Die Resultate der Untersuchungen französischer Chemiker, welche Diese der Substitutionstheorie gemäß deuteten, wurden aber bald zahlreicher und griffen auch in diejenige Abtheilung der organischen Chemie hinein, in welcher die Radicaltheorie zuletzt als ganz besonders befestigt betrachtet worden war. 1837 veröffentlichte Malaguti Untersuchungen über die Einwirkung des Chlors auf verschiedene Aetherarten; aus dem gewöhnlichen, damals als Aethyloxyd C^4H^5O betrachteten Aether erhielt er eine Substanz von der Zusammensetzung $C^4H^3Cl^2O$ (nach Berzelius' Schreibart der Formeln), aus den von Sauerstoffsäuren gebildeten Aethern, in welchen neben wasserfreier Säure Aethyloxyd angenommen wurde, Substanzen, in denen an der Stelle des letzteren dieselbe chlorhaltige Verbindung $C^4H^3Cl^2O$ enthalten war. Jetzt, wo diese Verbindung als eine noch dem Aether analog constituirte hingestellt wurde, sprach sich Berzelius energischer gegen eine solche Auffassung und die ihr zu Grunde liegende Substitutionstheorie aus. Gegen diese erhob er 1838 (vgl. S. 607) den Vorwurf, daß sie dem Fortschritt der Wissenschaft, der richtigen Erkenntniß der chemischen Vorgänge hinderlich sei; die Annahme, daß Chlor an die Stelle von Wasserstoff in organischen Verbindungen treten, daß das so entstehende Product noch mit der ursprünglichen Substanz analog constituirt sein könne, sei den Fundamentalprincipien der Chemie widerstreitend; die electronegative Natur des Chlors und das große Verwandtschaftsvermögen, das ihm zukomme, bedinge mit Nothwendigkeit, daß es als ein besonderer Bestandtheil in solchen Verbindungen enthalten sei, nicht in die Zusammensetzung eines Radicals eingehen könne. Eine Erklärung dafür, daß doch zwei Substanzen, deren empirische Formeln Chlor in der einen wie Wasserstoff in der anderen ersetzend zeigen, in ähnlicher Weise Verbindungen einzugehen vermögen, versuchte Berzelius jetzt

auf Grund der Vorstellung, daß einem in gewisser Art sich verhaltenden Körper ein anderer zugefügt und ihn in Verbindungen begleiten könne, ohne an dem Verhalten jenes Körpers etwas Wesentliches, ohne namentlich sein Verbindungsvermögen zu ändern.

Es war diese Vorstellung keineswegs eine, zur Deutung der Constitution von Substitutionsderivaten neu vorgebrachte; sie findet sich schon viel früher, und auch nicht selten; aber nur an Weniges darf ich hier erinnern um zu zeigen, wie sie bereits vorher mehreren Chemikern als eine berechtigte erschienen war. Bald nach der sicheren Erkenntniß der Existenz der vegetabilischen Basen war von Robiquet die, von Berzelius auch später festgehaltene Ansicht aufgestellt worden, daß diese Körper Ammoniak als das ihre basischen Eigenschaften Bedingende mit einer anderen Substanz innig vereinigt enthalten. Darauf, daß gewisse Substanzen sich mit Säuren vereinigen können, ohne bei der Neutralisation der letzteren durch eine Base abgeschieden zu werden, hatte Berzelius 1822 aufmerksam gemacht, und u. a. die Milchsäure für eine solche Vereinigung von Essigsäure mit einer eigenthümlichen thierischen Substanz gehalten. Die Mandelsäure wurde von Liebig 1836 als eine solche Verbindung aus Bittermandelöl und Ameisensäure betrachtet; in Dem, was über die Producte der Einwirkung gewisser Säuren, vor allen der Schwefelsäure, auf organische Substanzen schon länger und dann namentlich seit 1834 durch Untersuchungen von Mitscherlich bekannt war, schienen gleichfalls Beweise für die Existenz solcher Verbindungen gegeben. An frühere Anschauungen sich anschließend war also die Erklärung, welche Berzelius 1838, bei der zuletzt besprochenen Auslassung gegen die Substitutionstheorie, dafür gab, weßhalb sich die Verbindung $C^4H^3Cl^3O$ dem Aethyloxyd C^4H^5O analog verhalte: die erstere sei $2CCl + C^2H^3O$, aus einem Chlorkohlenstoff und Methyloxyd so zusammengefügt, daß das Verhalten des letzteren fortbestehe und in Folge Dessen sich die ganze Verbindung ähnlich wie das Aethyloxyd mit Säure vereinigen könne. — In der Anwendung dieser Betrachtungsweise auf die bei Substitutionsvorgängen entstehenden Producte

zung Berzelius dann weiter, um gegenüber den der Substitutionstheorie entsprechenden und an sie anschließenden Ansichten über diese Verbindungen nachzuweisen, daß die Constitution derselben ganz im Einklange mit der, der electrochemischen Lehre gemäß ausgebildeten Radicaltheorie aufzufassen sei.

Veranlassung dazu bot sich bald. Nach der Entdeckung der Chloressigsäure verglich Dumas (vgl. S. 608) 1839 diese als $C^4Cl^3O^3, HO$ der Essigsäure $C^4H^3O^3, HO$ als eine ähnlich constituirte Substanz; in der Existenz derselben und in der Aehnlichkeit der Eigenschaften mit denen der Essigsäure fand er einen weiteren und entscheidenden Beweis dafür, daß in einer organischen Verbindung Chlor an die Stelle von Wasserstoff treten könne, ohne daß das Verhalten derselben wesentlich abgeändert werde. Unter den organischen Körpern existiren, wie Dumas da auf Grund der Beziehungen zwischen der Chloressigsäure und der Essigsäure, dem Chloral und dem Aldehyd aussprach, gewisse Typen, welche unter Fortdauer des Grundcharakters bestehen bleiben, wenn an die Stelle von Wasserstoff in ihnen Chlor oder ein ähnliches Element gebracht werde. Zusammenstellungen von Substitutionsproducten derselben Substanz unter sich und mit dieser waren schon vorher gegeben worden: so durch Laurent, durch Regnault für die Gruppen, welche das Naphtalin, das ölbildende Gas u. a. zu Ausgangspunkten haben; einen ähnlichen Bau solcher Verbindungen, sofern das substituirende Element an die Stelle des substituirten Wasserstoffs trete, hatte bereits Laurent angenommen, und von der Erhaltung der Moleculargruppirung bei dem Uebergang einer Verbindung in eine andere durch Substitution schon Regnault (1838) gesprochen. Eine erneute Beachtung wendete Dumas der Auffassung einer Verbindung und einer sich ähnlich verhaltenden, als Substitutionsproduct von ihr ableitbaren durch Beilegung desselben Typus zu (was darunter zu verstehen sei, wurde als durch die gegebenen Beispiele hinreichend verdeutlicht betrachtet; als chemische Typen hatte kurz vorher, 1838, Baudrimont gewisse Arten des Bau's der kleinsten Theilchen von

Verbindungen aus Atomen bezeichnet). — Statt Chlor könne man gewiß auch Brom, Jod, Schwefel und vielleicht Sauerstoff in Verbindungen einführen, und zweifellos lassen sich auch diese einfachen Körper durch gewisse zusammengesetzte, nach Art der ersteren functionirende vertreten. Was die electrochemische Theorie betreffe, nach welcher die Vertretbarkeit des Wasserstoffs durch die electronegativsten Körper geläugnet werde, so beruhe sie weder auf so evidenten Thatsachen, daß man unbedingt an sie glauben müsse, noch gewähre sie als Hypothese für die Deutung und die Voraussicht der Thatsachen großen Nutzen.

Noch einmal hatte sich Berzelius in seinem Jahresbericht für 1838 darüber ausgesprochen, daß die organischen Verbindungen nach denselben Gesetzen wie die unorganischen zusammengefügt seien, daß man sie Dem gemäß unter Annahme zusammengesetzter Radicale betrachten und daß dafür die electrochemische Theorie leitend sein müsse. Bei der Erörterung der Frage, bis zu welchem Verhältnisse wohl Sauerstoff einem organischen Radical zutreten könne, hatte Berzelius hier noch einmal daran erinnert, daß es eine zwar wohl constatirte aber bis dahin für die organischen Verbindungen weniger in Betracht gezogene Verbindungsart gebe: die nämlich, wo das saure Oxyd eines einfachen oder zusammengesetzten Radicals mit einer anderen Substanz vereinigt sei, ohne dabei sein Vermögen, sich mit Basen zu verbinden, zu verlieren. Als eine solche Verbindung betrachtete da Berzelius auch die eben entdeckte Chloressigsäure; wahrscheinlich sei diese $C^2Cl^3 + C^2O^3, HO$, aus Oxalsäure und dem entsprechenden Kohlenstoffchlorid bestehend. Und nun nahm er Anlaß, sich allgemeiner über die Verbindungen auszusprechen, welche gleichzeitig Chlor und Sauerstoff enthalten: daß in ihnen immer zwei nähere Bestandtheile, eine Chlor- und eine Sauerstoffverbindung eines einfachen oder eines zusammengesetzten Radicals enthalten seien, oder neben Anderem ein selbst schon so zusammengesetzter Bestandtheil wie z. B. das jetzt als $CO^2 + CCl^2$ betrachtete Chlorkohlenoxyd. Durch Vervielfachung der Formeln wurde es ermöglicht, Chlor und Sauerstoff enthaltende Körper

in dieser Weise zu formuliren: länger schon bekannte und dann auch nach der ausführlicheren Veröffentlichung der durch Malaguti bezüglich der Einwirkung des Chlors auf Aetherarten gefundenen Resultate die dabei erhaltenen Verbindungen*). Noch strenger als früher wurde die electrochemische Theorie in Anwendung gebracht: für den Schwefel sei es nach dem electrochemischen Charakter desselben wahrscheinlich, daß er ebensowenig als der Sauerstoff in die Zusammensetzung eines Radicals eingehen könne**).

Wie Berzelius in solcher Weise die Lehre von der Constitution der organischen Verbindungen ausbilden zu sollen glaubte, fand wenig Beifall. Liebig sprach sich sogleich (1839)***) gegen diese Ansichten aus, als auf einer Menge von Hypothesen und unbewiesenen Voraussetzungen beruhend. Wenn das Chlor das Mangan bei aller Verschiedenheit dieser Elemente isomorph ersetzen könne, sei eine Ersetzung des Wasserstoffs durch Chlor auch als möglich zu betrachten, und Dumas' Auffassung dieses Vorgangs scheine den Schlüssel für die meisten Erscheinungen in der organischen Chemie abzugeben. Wenn die Vergleichung der organischen mit den unorganischen Verbindungen für die Erkenntniß der ersteren viel genützt habe und für viele Fälle noch nicht aufgegeben werden dürfe, so sei sie doch nur bis zu einem gewissen Punkte durchführbar und darüber hinaus bedürfe man neuer Principien; als hier die richtige Deutung gewährend wurde die Substitution anerkannt.

Weiter ging in dem Widerspruche gegen Berzelius' Ansichten Dumas, welcher nicht sowohl solche Entwickelung derselben auf den von Berzelius als gesicherte betrachteten Grundlagen, sondern die letzteren selbst bestritt. In einer 1840 veröffentlichten Abhandlung †) präcisirte er die Frage bezüglich der

*) Annalen der Pharmacie, Bd. XXXII, S. 72.

**) Daselbst, Bd. XXXI, S. 13.

***) Daselbst, Bd. XXXI, S. 119, Bd. XXXII, S. 72.

†) Comptes rendus, T. X, p. 149; Annal. d. Pharm., Bd. XXXIII, S. 259.

Anerkennung der Substitution und der dabei möglichen Fortdauer des chemischen Typus, bezüglich der Consequenzen, welche sich für die Beurtheilung bis dahin in Geltung gewesener Lehren ergeben. Daß das Substitutionsgesetz etwas Neues, nicht schon aus dem vorher über die Gesetze, nach welchen die Elemente in Verbindungen eingehen, Bekannten einfach zu Folgerndes sei, legte er da dar, und was ihm Charakteristisches zukomme. Alle Elemente einer organischen Verbindung seien substituirbar durch andere, und selbst für den Kohlenstoff wurde die Möglichkeit der Substituirung behauptet. Für Verbindungen, welche in der Beziehung zu einander stehen, daß die eine als aus der anderen durch Substitution hervorgegangen betrachtet werden könne, wurde jetzt eingehender die Zugehörigkeit zu demselben Typus erörtert. Die Bedeutung des letzteren Begriffes mehr noch hervorzuheben, hatte jetzt namentlich Regnault noch einmal beigetragen, als Dieser 1839 seine Untersuchungen über die Einwirkung des Chlors auf die von Chlorwasserstoff gebildeten Aether des Weingeists und des Holzgeists und einige andere Aetherarten bekannt machte*); aus einem Kohlenwasserstoffe C^4H^6 (ich gebrauche wiederum die Berzelius'schen Zeichen) lassen sich, indem Gl, O, S an die Stelle von H substituirt gedacht werde, verschiedene Aetherarten des Weingeists ableiten, in welchen wiederum weniger oder mehr Wasserstoff durch Chlor substituirbar sei; allen diesen Verbindungen wurde dieselbe moleculare Zusammensetzung, dieselbe Moleculargruppirung zugesprochen, und unter demselben Gesichtspunkte wurden auch Verbindungen zusammengestellt, wie Aether C^4H^5O, Aldehyd $C^4H^4O^2$, wasserfrei gedachte Essigsäure $C^4H^3O^3$, welche in der Beziehung vorschreitenden Eintretens von Sauerstoff an der Stelle von Wasserstoff stehen. Als demselben mechanischen oder molecularen Typus wie der nämlichen natürlichen Familie zugehörig wurden nun von Dumas alle diejenigen Verbindungen betrachtet, die unter einander in der

*) Ann. de chim. et de phys., 2. sér., T. LXXI, p. 353; Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. XXXIII, S. 310, Bd. XXXIV, S. 24.

Beziehung der Substitution eines Elementes durch eine äquivalente Menge eines anderen stehen, auch wenn sie so verschiedene Eigenschaften besitzen, wie z. B. der Alkohol $C^4H^6O^2$ im Vergleiche zu dem Essigsäurehydrat $C^4H^4O^4$ oder der Chloressigsäure $C^4Gl^3HO^4$; als demselben chemischen Typus wie der nämlichen Gattung zugehörig diejenigen Glieder einer solchen größeren Abtheilung, welche, wie z. B. die beiden letztgenannten Säuren, auch Uebereinstimmung bezüglich des chemischen Charakters zeigen: diejenigen Körper, wie Dumas sich ausdrückte, welche dieselbe Anzahl von Aequivalenten auf dieselbe Weise verbunden enthalten und mit denselben Grundeigenschaften begabt sind. — Bezüglich der Lehre von den organischen Radicalen wurde als zweifellos betrachtet, daß solche Atomgruppen wie das Cyan, das Amid, das in der Oxalsäure und das in der Benzoësäure angenommene Radical sich nach der Art von Elementen verhalten, ebenso wie von Verbindungen der unorganischen Chemie das Kohlenoxyd, die schweflige Säure, das Stickoxyd und die Untersalpetersäure als in dieser Art sich verhaltend bekannt seien; aber die Existenz von Radicalen als unveränderlichen Verbindungen sei von der Typentheorie nicht anzuerkennen, sondern für das Benzoyl, für das Aethyl u. s. w. sei Ersetzung von Wasserstoff durch Chlor unter Beibehaltung des wesentlichen Charakters als möglich zuzugestehen. — Bestimmter noch als vorher sprach sich aber Dumas jetzt dagegen aus, daß Berzelius' electrochemische Betrachtungsweise als Richtschnur für die Auffassung der Constitution der chemischen Verbindungen zu nehmen sei. Dargelegt wurde von ihm, daß nach dieser Betrachtungsweise die Qualität der Elemente dafür maßgebend sei, wie man sie — das Chlor, den Sauerstoff z. B. — als zum Aufbau chemischer Verbindungen mitwirkend, als die Eigenschaften derselben bedingend anzusehen habe, während die in der Untersuchung der Substitutionsvorgänge neu gewonnene Erkenntniß dazu führe, nicht die Qualität der in eine Verbindung eingehenden elementaren Atome sondern die Lagerung derselben als Das anzusehen, auf was die Eigenschaften der Verbindungen

beruhen. Hervorgehoben wurde jetzt, daß die electrochemische Betrachtungsweise es nothwendig mache, jede Verbindung als eine binär gegliederte anzusehen, aber hervorgehoben wurde es, um daran den Vorwurf zu knüpfen, daß keine Ansicht geeigneter sei, die Fortschritte der organischen Chemie zu hemmen, als diese, während der Substitutions- und Typentheorie die Befähigung, chemische Vorgänge zu deuten und vorauszusehen, in hohem Grade zukomme und eine auf die letztere Theorie gegründete naturgemäße Classification der organischen Verbindungen in Aussicht stehe. Der Auffassung der kleinsten Theilchen aller Verbindungen als binär gegliederter Systeme wurde jetzt die Annahme zusammengesetzter kleinster Theilchen, die ein in sich ohne solche Gliederung geschlossenes Ganze bilden: die s. g. unitarische Betrachtungsweise gegenüber gestellt, und offen wurde ausgesprochen, daß nun zwei grundverschiedene Vorstellungen in der Chemie sich gegenüber stehen: die ältere, welche der Qualität, die neuere, welche der Zahl und der Anordnung der eine Verbindung zusammensetzenden Atome den hauptsächlichen Einfluß auf die Natur der Verbindung zuschreibe.

Noch fand die neue Lehre gewichtigen Widerspruch. Liebig*) verwahrte sich dagegen, daß er die Substitutionstheorie in solchem Umfang, wie Dumas es damals meinte, anerkenne; nur in speciellen und sehr beschränkten Fällen bleibe bei Substitutionen die Constitution der ursprünglichen Verbindung ungeändert. Daß in so allgemeiner Weise, wie Dies Dumas' Ankündigung zu entnehmen war, jedes Element einer Verbindung unter Beibehaltung des Typus der letzteren durch ein anderes substituirbar sei, erschien als eine unbewiesene Behauptung, und der Spott darüber, was nach der letzteren Alles möglich sei, blieb nicht aus**). Der härtesten Kritik unterzog die neue Lehre Berzelius in seinem Jahresbericht für 1839, namentlich in der Richtung, daß eine genügende Definition Dessen, was man unter

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXIII, S. 301.

**) Daselbst, S. 308.

chemischem Typus, unter Grundeigenschaften der Verbindungen zu verstehen habe, durch Dumas nicht gegeben sei und die Anführung einzelner willkürlich gewählter Beispiele dafür keinen Ersatz gewähre, daß eben so wenig zu ersehen sei, was unter gleichartiger Anordnung der Atome eigentlich verstanden werde und wie diese zu ersehen sei, daß überhaupt die Substitutionstheorie eine sicherere Führung bei chemischen Betrachtungen, als die bisher herrschenden Lehren sie geboten hätten, keineswegs abzugeben vermöge. Was die im Anschluß an die Substitutionstheorie dargelegten Resultate neuerer Untersuchungen: so der zu Malaguti's Arbeiten hinzugekommenen Regnault's über die Einwirkung des Chlors auf Aetherarten betraf, glaubte Berzelius sie in seinen Jahresberichten den Chemikern nur seinen eigenen Ansichten entsprechend gedeutet — ohne alle Rücksicht auf jene Theorie, deren Werthlosigkeit in jeder Beziehung sich herausstelle — vorlegen zu sollen.

Mit gleicher Sicherheit glaubte Berzelius in den nächstfolgenden Jahren seine, der S. 612 ff. und 615 f. besprochenen Vorstellung entsprechenden Ansichten über die Constitution der weiter bekannt werdenden Substitutionsderivate als die wahrscheinlicheren betrachten zu können. Jene Vorstellung gestaltete sich zu einer besonderen Lehre: der von den gepaarten Verbindungen. Als Paarung (accouplement) hatte Gerhardt 1839 *) eine gewisse Art der Vereinigung organischer Substanzen mit unorganischen bezeichnet, bei welcher sich beide innig zu einer Verbindung zusammenfügen, in der die charakteristischen Eigenschaften der beiden Substanzen nicht mehr erkennbar seien, das Verbindungsvermögen der einen, einer unorganischen Säure z. B. aber noch erhalten sei; die andere in die Zusammensetzung einer solchen gepaarten Verbindung eingehende Substanz war von ihm als der Paarling (la copule) benannt worden. Bei der Besprechung der damals bekannt gewordenen s. g. Platinbasen: daß Ammoniak in ihnen das eigentliche basisch Wirksame

*) Annales de chim. et de phys., 2. sér., T. LXXII, p. 184.

sei, in seinem Jahresbericht für 1840 nahm Berzelius diese Kunstausdrücke an, und er bezeichnete nun als gepaarte Säuren und Basen solche Vereinigungen einer Säure oder einer Base mit noch Anderem, dem Paarling, welche mit dem ursprünglichen Sättigungsvermögen der Säure oder der Base ohne Abscheidung des Paarlings Salze zu bilden vermögen. An Stelle der der Substitutionstheorie entsprechenden Formeln, welche ganz empirische seien, gab Berzelius auf Grund des über gepaarte Verbindungen Erkannten solche, welche er als rationelle betrachtete. Mehr wie einmal war er allerdings in der Lage, selbst bemerken zu müssen, daß die Beziehungen gewisser Verbindungen sehr einfach durch die ersteren Formeln ausgedrückt werden; aber das Einfachste, fügte er dann bei, sei nicht immer das Richtige. — Auf dem einmal betretenen Wege mußte aber Berzelius, wollte er nicht zurückgehen, weiter vorwärts schreiten, als Dies zuerst für ihn zu vermuthen gewesen war.

Die Constitution der bereits länger bekannten Substanzen hatte Berzelius bis jetzt immer noch der früher von ihm ausgebildeten Radicaltheorie gemäß betrachtet: in s. g. wasserfreien, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Säuren das durch die beiden ersten Elemente Gebildete als Radical angenommen, die Essigsäure z. B. als Acetylsäure $(C^4H^3)O^3$ angesehen. Die Substitutionsderivate solcher Substanzen sollten eine ganz abgeänderte Constitution haben, die Chloressigsäure mit einem Chlorkohlenstoff gepaarte Oxalsäure, C^2Cl^3, C^2O^3 sein. Eine Aehnlichkeit der Eigenschaften, des Verhaltens der beiden genannten Säuren, welche wirklich auf Analogie der Constitution derselben schließen lasse, war von Berzelius nicht zugegeben, auch nicht nachdem Dumas als solche Aehnlichkeit des Verhaltens ausweisend hervorgehoben hatte, daß unter denselben Umständen, unter welchen die Chloressigsäure Chloroform C^2HCl^3 als Zersetzungsproduct giebt, die Essigsäure das dem Chloroform analog zusammengesetzte Sumpfgas C^2H^4 entstehen läßt; Berzelius rügte eine solche Vergleichung, welcher zu Liebe ohne sonstigen Grund das durch CH^2 auszudrückende Atomgewicht

des Sumpfgases verdoppelt werde. Die Aehnlichkeit der Constitution der Essigsäure und der Chloressigsäure wurde von Berzelius erst als annehmbar betrachtet, nachdem Melsens 1842 die Möglichkeit der Rückverwandlung der letzteren in die erstere kennen gelehrt hatte. Und jetzt glaubte Berzelius nicht, daß die Chloressigsäure in der Art constituirt sei, wie er Dies früher und so bestimmt für die Essigsäure angenommen hatte, sondern seine Ansicht über die Constitution der Essigsäure paßte sich nun der später von ihm für die Chloressigsäure aufgestellten an*): die Essigsäure möge als C^2H^3, C^2O^3 zu betrachten und wie die Chloressigsäure eine gepaarte Oxalsäure sein, nur C^2H^3 als Paarling an der Stelle von C^2Cl^3 in dem Chlorderivat enthalten.

Damit war die Zeit gekommen, wo der Widerstand Berzelius' gegen die Substitutionstheorie factisch erlahmte: in dem Zugeständnisse der Substitution innerhalb des angenommenen Paarlings bei Verbindungen, die als analoge anerkannt wurden, und ungeachtet der Vertheidigung der Ansicht, daß der chemische Charakter der gepaarten Verbindungen wesentlich durch den in ihnen enthaltenen wirksamen Bestandtheil bedingt sei und die Zusammensetzung des Paarlings dafür weniger in Betracht komme. Die Theorie der gepaarten Verbindungen konnte jetzt nicht mehr als ein Bollwerk gegen die Substitutionstheorie angesehen werden, auch nicht bei der für die erstere dadurch erhöhten Bedeutung, daß wichtige Untersuchungen, wie die durch Kolbe von 1843 an ausgeführten über die Einwirkung des Chlors auf Schwefelkohlenstoff und über sich anschließende Gegenstände, ganz ihr entsprechend gedeutet dargelegt und daß Verbindungen kennen gelehrt wurden, deren synthetische Bildungsweise mit großer Sicherheit darauf schließen lasse, daß und wie sie als gepaart constituirt anzusehen seien. Wenn die von Berzelius als möglich hingestellte Ansicht, daß die Essigsäure eine mit Methyl gepaarte Oxalsäure und in solcher Weise als der Chloressigsäure

*) Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., Bd. I (1843), S. 460, 709.

nalog constituirt aufzufassen sei, jetzt als wahrscheinlich gemacht, dann selbst als bewiesen betrachtet wurde, so wurde damit auch ausdrücklich oder stillschweigend die Vertretbarkeit des Wasserstoffs in einer Verbindung — wenn auch nur in dem Paarling derselben — durch Chlor unter Fortdauer des chemischen Verhaltens und analoger Constitution zugegeben. **Berzelius** war allerdings bis zuletzt, ausdrücklich noch in seinem Jahresbericht für 1845 der Meinung, die von ihm da noch einmal als unter den irre führenden und besonnenere Erkenntniß hindernden Lehren voranstehend genannte Substitutions- und Typentheorie werde der Betrachtungsweise gegenüber nicht Stand halten, daß man bei der Vergleichung der Constitution organischer Verbindungen mit der für unorganische sicherer erkannten und bei der Annahme zusammengesetzter Radicale beharre, zugleich aber auch der, in vorher nicht zu ersehender Ausdehnung statthabenden Existenz gepaarter Verbindungen Rechnung trage. Größer und größer wurde die Zahl solcher Verbindungen, welche als gepaarte zu deuten waren, wenn für sie die Auffassungen der Substitutionstheorie nicht geradezu adoptirt werden sollten. Ueber mehr und mehr Classen organischer Verbindungen erstreckten sich Untersuchungen, aus welchen die Ersetzbarkeit des Wasserstoffs durch Chlor u. A. unter Fortdauer des chemischen Charakters hervorging; während vorher Dies — ich habe im Vorhergehenden einiger der wichtigsten bezüglichen Arbeiten erwähnt und darf Vollständigkeit der Angaben hier nicht anstreben — namentlich für indifferente Körper, für Säuren und die von diesen gebildeten Aether nachgewiesen war, fand sich Dasselbe von 1845 an auch für Basen: zuerst durch A. W. **Hofmann's** Erkenntniß von Substitutionsderivaten des Anilins, welcher die von solchen Derivaten des Cinchonins durch **Laurent** rasch folgte. Aber nicht nur für solche neu entdeckte Verbindungen — für die letztgenannten als gepaarte Verbindungen des Ammoniaks — sondern auch für länger bekannte in zunehmendem Umfang erschien die Auffassung derselben als gepaarter nothwendig; daß die Essigsäure als eine gepaarte Verbindung erkannt sei, so sprach

Berzelius selbst aus, lasse vermuthen, die meisten vegetabilischen Säuren seien gepaarte, wenn man auch noch nicht wisse, was in ihnen Paarling, was Anderes, was in diesem das Radical sei.

An der Annahme der Existenz zusammengesetzter Radicale wurde da noch festgehalten, und diese Annahme hatte durch Bunsen's, 1837 begonnene Untersuchungen über die s. g. Kakodylverbindungen, durch die 1840 bewirkte Isolirung des Kakodyls eine Stütze gewonnen, wie früher für sie noch keine gegeben gewesen war. Eine große Reihe von Substanzen wurde da erforscht, welche ein gemeinsames Glied, die Atomgruppe $C^4H^{12}As^2$ ($C=6, H=0{,}5, As=37{,}5$ für $O=8$) enthalten; verschiedene Oxydationsstufen und Verbindungen mit Schwefel und mit Chlor, Selen-, Brom-, Jod-, Fluor- und Cyanverbindungen dieser merkwürdigen Atomgruppe wurden da bekannt, welche sich ganz so wie sonst ein unzerlegbarer Körper verhält; daß dieser mit allen Eigenschaften eines Metalles begabte zusammengesetzte Körper nicht etwa bloß eine hypothetische Fiction sei, sondern in der Wirklichkeit existire und sich in der That in isolirter Gestalt durch die Art seiner Verwandtschaft den Metallen anreihe*), zeigte Bunsen; und wohl hatte er Grund, da hervorzuheben, daß, wenn durch diesen Umstand die Theorie der organischen Radicale — wenigstens so weit sie diese Körperclasse betreffe — zu einer unbestreitbaren Thatsache werde, andererseits die Kakodylreihe selbst dadurch eine theoretische Bedeutung erlange, die zu dem sorgfältigsten Studium ihrer Verbindungen auffordere. Als den handgreiflichsten Beweis für die Richtigkeit der Ansicht, daß die organische Verbindungsweise auf der Vereinigung zusammengesetzter Radicale mit electronegativen einfachen Körpern beruhe, beurtheilte auch Berzelius schon 1840 die Resultate dieser Untersuchungen; als den Grundpfeiler für die Lehre von den zusammengesetzten Radicalen abgebend bezeichnete er sie 1844. Aber die Klarheit, mit welcher sich gemäß der Radicaltheorie die

*) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. XLII, S. 14.

Beziehungen dieser Verbindungen darlegen ließen, die Einfachheit und Uebersichtlichkeit, welche der Deutung der Constitution früher bekannter Verbindungen auf Grund der Annahme zusammengesetzter Radicale in ihnen um die Mitte des vierten Decenniums unseres Jahrhunderts so viel Werth gegeben hatte, fand sich keineswegs im Allgemeinen in den Formulirungen wieder, durch welche Berzelius in der jetzt von uns zu betrachtenden Zeit die rationelle Constitution der organischen Verbindungen auszudrücken versuchte. Eine Unzahl hypothetischer Radicale wurde jetzt neu angenommen, aber die Annahme von keinem derselben leistete mehr Das, was z. B. die des Acetyls bezüglich der Vergleichung unorganischer und organischer Verbindungen und zur Aneinanderreihung verschiedener Verbindungen der letzteren Art seiner Zeit geleistet hatte: des Acetyls, welches jetzt nicht einmal mehr als in der Essigsäure existirend angenommen wurde. — Stets verwickelter wurden die Formeln, welche Berzelius den Verbindungen als rationelle beilegte, und dabei äußerte er sich doch mit zunehmender Sicherheit darüber, daß in diesen Formeln Richtiges ausgedrückt, daß das Princip, auf welches hin sie construirt seien, das richtige sei. Wie bewahrheitete sich jetzt an ihm, was er lange vorher (vgl. S. 314) über den Einfluß der Gewohnheit bezüglich theoretischer Ansichten ausgesprochen hatte; wie contrastirte mit der Vorsicht, mit welcher er seine electrochemische Theorie aufgestellt hatte (vgl. S. 513), jetzt die Zuversichtlichkeit in der Anwendung derselben; wie mit seinen früheren Erinnerungen bezüglich der näheren Bestandtheile selbst einfacherer Verbindungen (vgl. S. 569 f. und 589 ff.) die Sicherheit, mit welcher er jetzt auch für complicirtere solche Bestandtheile angeben zu können glaubte; wie endlich mehr und mehr hervortretend die Auffassung solcher Bestandtheile als in den Verbindungen abgeschlossen existirender damit, daß er selbst früher (vgl. S. 590; so auch noch in seinem Jahresbericht für 1834) die zu dem Atom einer Verbindung vereinigten elementaren Atome als alle unter sich zu Einem Ganzen zusammenhängend, die s. g. rationellen Formeln nur als für bestimmte Zersetzungen Ausdruck

abgebend und gerade deßhalb auch die Annahme verschiedener rationeller Formeln als in diesem Sinne zulässig betrachtet hatte. Für Vorstellungen, bezüglich derer er früher solche Verwahrungen für nöthig befunden hatte, sprach sich Berzelius rückhaltloser und mit zunehmender Bestimmtheit aus, in dem Maße, als jenen Widerspruch entgegengesetzt wurde und dieser Einfluß gewann.

Widerspruch gegen das System der Chemie, welches Berzelius repräsentirte, war aber jetzt im vollsten Maße vorhanden. Wankend geworden, nicht mehr haltbar waren nicht etwa nur die Ansichten, welche in der organischen Chemie vorher gegolten hatten, sondern durchweg, auch in der unorganischen Chemie waren ältere, bisher noch beibehaltene Lehren, wie die über die Constitution der s. g. Sauerstoffsäurenhydrate, der sauerstoffhaltigen Salze, über die Verbindungsverhältnisse der verschiedenen Säuren, so in Zweifel gezogen, wie wir Dies in dem Vorausgehenden betrachtet haben. Dumas hatte Recht gehabt, als er 1840 (vgl. S. 619) davon sprach, daß der älteren Auffassung der chemischen Verbindungen jetzt eine grundverschiedene gegenüber getreten sei: der älteren Lehre, nach welcher für die Verbindungen die Qualität der darin enthaltenen Atome als das Wesentliche in Betracht komme und durchweg binäre Zusammenfügung aus näheren Bestandtheilen anzunehmen sei, die neuere, nach welcher die Zahl und die Anordnung der eine Verbindung zusammensetzenden Atome das die Eigenschaften derselben Bedingende und eine Verbindung nicht etwas binär Gegliedertes sondern Ein Ganzes sei. Kleiner wurde die Zahl der Anhänger, größer die der Gegner des bisher herrschenden Systemes. Liebig, welcher gegenüber den hergebrachten Lehren über die Säuren und die Salze andere Vorstellungen vertreten und die Autorität der ersteren erschüttert hatte, erklärte sich 1845*) für die neue Auffassung; was A. W. Hofmann damals gefunden hatte: die Hervorbringung chlor- und bromhaltiger organischer Basen

*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LIII, S. 1.

schien ihm den definitiven Beweis dafür abzugeben, daß der chemische Charakter einer Verbindung keineswegs, wie Dies die electrochemische Theorie voraussetze, von der Natur der darin enthaltenen Elemente, sondern lediglich von der Lagerungsweise derselben bedingt sei. Solche Ansichten theilten bald Viele. Aber Wenige nur versuchten, die jetzt gewonnene Erkenntniß der Darlegung des ganzen Gebietes der Chemie zu Grunde zu legen: jener Erkenntniß gemäß allem Dem Ausdruck zu geben, für dessen Angabe in Formeln und Benennungen die Meisten sich noch der früheren Schreib- und Sprachweise, wenn auch nur als etwas conventionell Beibehaltenen, bedienten, die Consequenzen aus jener Erkenntniß nach allen Richtungen aber namentlich auch nach der hin in Anwendung zu bringen, daß unrichtige Vorstellungen über die Zusammenfügung der chemischen Verbindungen, über die bis dahin angenommenen näheren Bestandtheile derselben beseitigt und nicht weiter verbreitet werden.

A. Laurent (1807—1853) und C. Gerhardt (1816—1856) — zwei Forscher, deren Namen in der Geschichte der Chemie immer vereint bleiben werden — waren es, welche Dies zu bewirken suchten und mit unerschütterlicher Ausdauer nach diesem Ziele hinstrebten: Laurent, der schon 1836 (vgl. S. 610) den bisherigen Vorstellungen widerstreitende Ansichten über die Constitution und die Classification der organischen Verbindungen ausgesprochen hatte und welchen dann die Ausbildung dieser Ansichten unter Bekämpfung der älteren Lehre stetig beschäftigte, und Gerhardt, welcher namentlich in der letzteren Richtung mit Laurent und dafür thätig war, daß die Deutung chemischer Vorgänge frei von Fictionen bleibe, letztere nicht so wie thatsächlich Erkanntes aufgefaßt und vorgebracht werden. Einen hervorragenden Antheil an der Ueberführung des chemischen Systemes in den jetzigen Zustand desselben haben jene beiden Männer, deren Wirksamkeit während weitaus der größten Zeit derselben so wenig Anerkennung fand; war es doch nur Gerhardt, nach Laurent's Tode, gegönnt, eben noch zu sehen, daß die von ihnen vertretene Richtung zu allgemeinerer Geltung

kam. Beide haben in einer großen Zahl wichtiger Untersuchungen das Material vermehrt, über welches die Chemie gebietet und das für die Begründung theoretischer Ansichten von Wichtigkeit ist; mit großer Begabung für die Erfassung von Thatsachen unter allgemeineren Gesichtspunkten waren Beide ausgestattet: Laurent dabei eher geneigt, in einer Hypothese und in Folgerungen aus derselben über Das hinauszugehen, zu was das thatsächlich Festgestellte berechtigen mochte, Gerhardt mehr an Dieses sich haltend, aber dabei befähigt, es mit besonderer Uebersichtlichkeit und die Beziehungen zwischen einzelnen Thatsachen mit großer Klarheit darzulegen. Vorzugsweise um des Zusammenhanges mit theoretischen Ansichten, um der Prüfung und Bestätigung solcher Ansichten willen gewährten ihnen die durch Versuche erlangten Resultate Interesse; hart beurtheilt, wo ihre Angaben über Thatsächliches beanstandet oder später berichtigt wurden, fanden sie für ihre Leistungen auch da wenig Zustimmung, wo Dies nicht der Fall war. Bei dem Bewußtsein, daß sie in der Auffassung allgemeinerer Beziehungen zwischen den verschiedenen Körpern und damit vieler Einzelheiten ihren Zeitgenossen voraus seien — und sie waren es —, wurden sie durch die Zurückweisung ihrer Ansichten als unwissenschaftlicher, verworrener und verwirrender Vorstellungen, durch die Anzweifelung vieler ihrer Behauptungen, die allerdings theilweise mehr auf theoretische Erwägungen gestützt als experimental in genügend erscheinender Weise glaublich gemacht waren, verbittert. Der herausfordernde Ton, mit welchem sie dann das von ihnen als besser erkannt Betrachtete Dem, was Andere noch als begründet oder zulässig ansahen, gegenüberstellten, verletzte und trug dazu bei, daß ihnen eine Beurtheilung zu Theil wurde, an welche zurückzudenken peinlich ist; rücksichtslos behandelt gingen sie rücksichtslos vor in dem Streite wider die Vertreter und Anhänger der bis dahin herrschenden Lehren und die Beibehaltung älterer Vorstellungen, von welchen ihre eigenen Auffassungen mehr und mehr divergirten: in der Weise, daß bei Laurent und Gerhardt ebensolche Betrachtungen über die Constitution

der Verbindungen, wie sie schon früher als die richtigen vorgebracht gewesen waren, immer mehr hervor-, bei ihren Gegnern immer mehr zurücktraten.

Denn jene älteren Vorstellungen hatten doch auch Laurent und Gerhardt zuerst mindestens in Beziehung auf viele Punkte getheilt und an jene sich anschließend hatten auch sie die frühesten Resultate ihrer Forschungen dargelegt; allmälig kamen sie in größeren Gegensatz zu denselben und zu der s. g. unitarischen Betrachtungsweise. Was sie da zur Anerkennung zu bringen suchten: eine auch mehr als zwei Elemente enthaltende Verbindung sei Ein zusammenhängendes Ganze und nicht so aus, in ihr abgeschlossen existirenden näheren Bestandtheilen zusammengefügt, wie Dies nach der bisher herrschenden Ausdrucksweise der Fall sein sollte, und aus einzelnen Bildungs- oder Zersetzungsweisen lasse sich nicht darauf schließen, daß und welche nähere Bestandtheile in einer Verbindung enthalten seien, — gerade Das war wiederholt schon von Solchen hervorgehoben worden, die an der Ausbildung jener Vorstellungen vorzugsweisen Antheil genommen hatten und sie jetzt noch vertraten. Daran, wie sich Berzelius hierüber wiederholt, nicht bloß früher bezüglich der organischen Verbindungen (vgl. S. 533) sondern auch später und ganz allgemein geäußert hatte, habe ich S. 625 noch einmal erinnert, daran, wie Liebig 1834 und 1838, S. 572 und 597. Dem entsprach allerdings oft nicht die Art, wie über die Zusammensetzung gewisser Verbindungen aus näheren Bestandtheilen discutirt, und die Bestimmtheit, mit welcher von der Existenz der letzteren in den ersteren gesprochen wurde, und namentlich bei Berzelius trat während des Streites mit den Neuerern mehr und mehr Verwechselung, wie man den älteren Vorstellungen gemäß die Zusammensetzung gewisser Körper denken könne, damit, wie diese Körper wirklich constituirt seien, hervor. Der Widerspruch gegen die bisherigen Vorstellungen als Hülfsmittel, das Verhalten und die Beziehungen der verschiedenen Körper zu deuten, ging allerdings bald auch dahin, daß man selbst nicht in diesem Sinne in Verbindungen solche

nähere Bestandtheile annehmen dürfe, deren Vorhandensein in ihnen nicht erweisbar sei, die für sich nicht dargestellt und die nach der ihren Atomen beigelegten Zusammensetzung nicht existenzfähig seien. Es war im Hinblicke darauf, wie viele solche Bestandtheile: wie viele s. g. wasserfreie Säuren, Radicale und andere hypothetische Körper für die Angabe der Zusammensetzung der Verbindungen in Gebrauch genommen, für die Erläuterung der chemischen Vorgänge benutzt waren, daß Laurent von 1845 an öfters es aussprechen zu dürfen glaubte, die Chemie sei zu der Lehre von den Körpern geworden, welche nicht existiren; es war im Hinblicke darauf, wie willkürlich die Anhänger der älteren Lehren in der Annahme von Atomgruppen als Radicalen seien, daß er dann den gegen die Substitutionstheorie ergossenen Spott (S. 619) mit der Ankündigung der Entdeckung einer als Eurhyzen benannten Atomgruppe vergalt, welche als ein Radical zu betrachten und die doch nur Wasserstoffhyperoxyd sei.

Der Versuch, eine andere Betrachtungsweise für die Zusammensetzung der Verbindungen zu Anerkennung zu bringen, glückte nicht sofort. Von Denen, welche die Nothwendigkeit eines solchen Versuches einsahen, wurde die Ausführung desselben auch nicht in übereinstimmender Weise aufgefaßt; war schon vorher die Ueberzeugung der verschiedenen Chemiker, wie man der Zusammensetzung der Verbindungen am Besten Ausdruck gebe, nicht übereinstimmend gewesen, so nahm nun noch die Ungleichartigkeit der Ansichten, die Mannigfaltigkeit der Meinungen während längerer Zeit zu, bis über die Mitte unseres Jahrhunderts hinaus, wo die bisherige Zersplitterung einer langsam vorschreitenden Verständigung, einer Ausgleichung bis dahin sich entgegenstehender Ideen zu weichen begann. Dazu trug wesentlich auch die Erkenntniß neuer Classen von Verbindungen bei, und richtigere Auffassung der Beziehungen zwischen verschiedenen Substanzen auf Grund weiter gehender Experimentaluntersuchungen. Aber auch während der Zeit, für welche das Aufkommen allgemeinerer Lehren in dem Vorhergehenden hauptsächlich besprochen wurde, war eine große Zahl wichtiger Beobachtungs-

resultate gewonnen, waren bedeutendere Experimentaluntersuchungen ausgeführt worden, deren einige in näherem Zusammenhange mit der Begründung, mit der Unterstützung solcher Lehren standen, während andere ebenwohl zu erheblichster Erweiterung des chemischen Wissens beitrugen, ohne zunächst in die Discussion von Fragen hineinzugreifen, die das chemische System im Ganzen betrafen. Nur einzelne Untersuchungen der ersteren Art konnten im Vorhergehenden, können später bei der Darlegung der Entwickelung allgemeinerer Ansichten besprochen werden; wenigstens an einige andere Arbeiten, an andere wichtige Fortschritte der Chemie bis zu 1858 etwa will ich kurz erinnern, bevor ich darüber berichte, wie nach der Bestreitung der älteren Lehren um 1840 die Grundlagen für die jetzt geltenden Betrachtungsweisen gewonnen wurden.

Erinnerung an einige wichtigere Fortschritte der Chemie bis um 1858.

Bei der Darlegung, wie bezüglich der Zusammensetzung der Körper allgemeiner Gültiges erkannt wurde, wie umfassendere neue Ansichten aufkamen und wie lange ihr Einfluß sich geltend machte, konnte verhältnißmäßig nur weniger unter den vielen Untersuchungen gedacht werden, welche für das Vorschreiten der Chemie von besonderer Bedeutung gewesen sind. Vervollständigende Angaben zu bringen habe ich bereits mehrmals versucht: so S. 300 ff. für die Zeit seit Lavoisier bis um 1810, so S. 439 ff. unter Beschränkung auf Untersuchungen über Gegenstände, die der unorganischen Chemie angehören, für die Zeit von 1810 bis 1840. Noch einmal versuche ich es, wenigstens einigermaßen die Lücken auszufüllen, welche für die Berichterstattung bis zu dem letzteren Zeitpunkte noch geblieben sind, und zugleich, soweit es hier zulässig ist, zusammenzustellen, was dem nachfolgenden Abschnitte zur Ergänzung gereichen mag, in welchem ich die Ausbildung allgemeinerer Lehren bis um 1858 besprechen werde. Aber in dem Maße, als wir der Gegenwart näher kommen, stellen sich immer größere Schwierigkeiten Dem entgegen, daß ein solcher Versuch in irgend genügender Weise gelinge: die stets wachsende Zahl von Arbeiten, die als wichtige zu betrachten sind, die Unmöglichkeit, sie alle hier namhaft zu machen, die Unsicherheit, welche auswählen und wo die Grenze für die hier namhaft zu machenden ziehen. Noch ungleichmäßiger

und unbefriedigender, als die früher gegebenen ähnlichen Uebersichten, wird die jetzt zu bietende ausfallen; ganz abgesehen davon, daß ich auch für sie über jene Zeit, 1858 etwa, nicht hinausgehe und Angaben über spätere wichtige Arbeiten und die Namen Derer, welche sie ausführten, fehlen.

Vieles, was die Molecular-Constitution der Körper im Allgemeinen betrifft, hatte ich in dem Abschnitt über die Ausbildung der atomistischen Theorie bis gegen 1840 (S. 343 bis 438) zu besprechen: namentlich auch die von Avogadro 1811 und dann von Ampère aufgestellte Lehre, daß zweierlei Arten kleinster Theilchen: physikalisch kleinste und chemisch kleinste zu unterscheiden seien. Diese Lehre fand lange nur bei wenigen Chemikern Zustimmung; daß Dumas 1827 und gegen 1837 (vgl. S. 424 f. und 437) ihr zuneigte, Gaudin 1832, Persoz 1835 für ihre Speculationen von ihr ausgingen, brachte sie noch nicht zu allgemeinerer Anerkennung. Darüber, wie die Unterscheidung der Molecüle und der Atome in der Chemie festeren Fuß gewann, habe ich in dem folgenden Abschnitte zu berichten, und da wird sich zeigen, daß sie hier weniger zu Geltung kam auf Grund der früheren allgemeineren Betrachtungen über die gasförmigen Körper, sondern wesentlich durch die genauere Untersuchung, welche relative Gewichte gewisser Körper einerseits nach der Entstehung und den Eigenschaften der letzteren den kleinsten Theilchen derselben für den freien Zustand, welche Gewichte andererseits den in die Zusammensetzung solcher Theilchen sie enthaltender Substanzen eingehenden Theilchen jener Körper beizulegen seien: als etwas für bestimmte einzelne Körper unabweisbar sich Ergebendes, dessen Verallgemeinerung allerdings mit schon vorher Behauptetem übereinstimmte. An die Erkenntniß, daß auch die Molecüle unzerlegbarer Körper als aus Atomen zusammengefügt anzusehen seien, knüpften sich dann auch Anwendungen derselben zur Erklärung des besonderen Verhaltens solcher Körper in dem s. g. Entstehungszustand und des Freiwerdens unter gewissen Umständen;

namentlich an die in letzterem Betreffe von Brodie 1850 veröffentlichten Anschauungen ist hier zu erinnern.

Wie man mit der Existenz chemisch verschiedener Körper von gleicher Elementarzusammensetzung bekannt wurde, habe ich S. 554 ff. besprochen; wie damit, daß die kleinsten Theilchen des nämlichen Körpers sich zu wesentlich verschiedenen Krystallformen aneinander lagern können, auch bereits (S. 398 ff. und 415 f.). Der Lehre vom Dimorphismus fügte dann die vom Amorphismus J. N. Fuchs hinzu, der von 1833 an es zu Beachtung brachte, welche Verschiedenheit der Eigenschaften bei gleicher Zusammensetzung dem Krystallisirt- oder s. g. Gestaltlossein starrer Körper entsprechen kann. Berzelius' Auffassung, daß schon den kleinsten Theilchen eines unzerlegbaren Körpers in s. g. allotropischen Zuständen des letzteren ungleiche Eigenschaften zukommen, leitete ihn von 1840 an zu der Entwickelung der Ansicht, diese Ungleichheit könne auch noch nach der Vereinigung mit Anderem fortdauern und die Verschiedenheit quantitativ gleich zusammengesetzter Verbindungen darauf beruhen, daß sie das nämliche Element in verschiedenen Modificationen enthalten.

Nach der Entdeckung des Isomorphismus (S. 409 ff.) war auch für künstlich darzustellende Körper die Feststellung der Krystallform wegen der Beziehungen zwischen der letzteren und der Zusammensetzung von erhöhter Wichtigkeit. Mitscherlich's Arbeiten in dieser Richtung, die von 1819 an so Bedeutendes ergaben, schlossen sich bald, von 1823 an, die durch H. J. Brooke und durch Haidinger, von 1826 an die durch G. Rose für solche Körper ausgeführten Bestimmungen an; aus der stets wachsenden Zahl Solcher, die in ersprießlichster Weise sich nachher mit derartigen Bestimmungen beschäftigten, kann ich hier nur Wenige nennen, welche durch die Deutung der dabei erhaltenen Resultate zur Beantwortung wichtiger chemischer Fragen beigetragen und die mit der Sicherheit der krystallographischen die der chemischen Untersuchung zu vereinigen gewußt haben: Pasteur, dessen noch einmal (S. 641 f.) zu erwähnende Forschungen 1848 begannen, Marignac, der von 1848, Rammels-

berg, welcher von 1852 an so Vieles in dieser Abtheilung unseres Wissens geleistet hat. — Es mehrte sich auch das bezüglich der künstlichen Hervorbringung krystallisirter Substanzen Bekannte; der, bis 1827 zurückgehenden Versuche A. C. Becquerel's, durch sehr langsame, namentlich durch sehr schwache electrische Ströme eingeleitete Ausscheidung sonst schwierig krystallisirt darzustellende Substanzen in diesem Zustande zu erhalten, ist hier zu gedenken, und unter den vielen späteren, vorzugsweise auch in der Absicht der künstlichen Nachbildung krystallisirter Mineralien unternommenen sei hier nur an die durch Ebelmen von 1847, durch Senarmont und durch Daubrée von 1849 an ausgeführten erinnert.

Während für eine schwer zu übersehende Anzahl von Verbindungen die Zusammensetzungsverhältnisse und die sie ausdrückenden Formeln erforscht und bezüglich der Annahme näherer Bestandtheile die bereits besprochenen oder noch zu besprechende Ansichten aufgestellt und discutirt wurden, suchte man sich auch darüber klarer zu werden, unter welchen Umständen und unter dem Einflusse welcher Kräfte die Bildung und die Zersetzung von Verbindungen vor sich gehe; Mitscherlich 1834 und Berzelius 1835 unterschieden die Contactwirkung oder katalytische Kraft als eine eigenthümliche, und Liebig fügte 1839 Dem, was in jener Beziehung zu beachten sei, die Wirkung durch Mittheilung der chemischen Thätigkeit hinzu. — Ob Berthollet's Lehre über die Bildung und Zersetzung von Verbindungen, namentlich von Salzen (vgl. S. 229) etwas Richtiges enthalte, war der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, unter denen ich hier nur der durch Gladstone von 1854 an ausgeführten gedenken kann; näheres Eingehen hierauf, auf die — so u. A. von Bunsen 1853 — nach anderen Richtungen bezüglich der Verwandtschaftswirkungen gefundenen Resultate muß ich mir hier versagen.

Neben den nach bestimmten Proportionen zusammengesetzten Verbindungen blieben die nach stetig wechselnden Verhältnissen sich bildenden nicht vernachlässigt. Die Löslichkeit vieler Salze

in Wasser bei verschiedenen Temperaturen lehrte Gay-Lussac 1819 genauer kennen, und 1839, daß der Uebergang eines Körpers aus dem starren Zustand in den flüssigen an sich die Löslichkeit nicht abändert. Dem vorher bereits über s. g. übersättigte Lösungen bekannt Gewordenen wurde erheblichste Erweiterung und neues Interesse durch Loewel's 1850 begonnene Untersuchungen. — Was in Betreff der Gasabsorption durch W. Henry und durch Dalton schon 1803 in der Aufstellung der nach diesen Forschern benannten Gesetze behauptet worden war, erhielt seine Begründung 1855 durch Bunsen's genauere Untersuchung, welche zusammen mit den an sie sich anschließenden Arbeiten das Fundament unseres auf diesen Gegenstand bezüglichen Wissens abgab.

Für solche Befestigung und Erweiterung des chemischen Wissens waren auch die innerhalb des Gebietes der Physik gemachten Fortschritte von erheblichem Belang. Doch auf wie wenige, für die der Chemie unmittelbar folgenreichste von diesen kann ich hier hindeuten; nicht einmal auf Einzelheiten, welche die Prüfung des Mariotte'schen Gesetzes, die Berichtigung des Ausdehnungscoëfficienten gasförmiger Körper betreffen, darf ich hier eingehen, noch die verschiedenen Arbeiten über die Verdichtung von Gasen aufzählen (an die Faraday's wurde S. 434 erinnert; die Kohlensäure stellte in größerer Menge verflüssigt und im starren Zustande Thilorier 1834 dar). Vollends muß ich davon abstehen, zu besprechen, wie die s. g. mechanische Theorie der Wärme zur Geltung kam, die seitdem auch für die theoretische Chemie so viel Wichtigkeit zu beanspruchen hat. Unvollständig können auch nur die Angaben über genauere Bestimmung des specif. Gewichtes von Gasen sein, wenn ich, der daraus für die Chemie hervorgegangenen Resultate wegen, der Arbeiten von Arago und Biot (1806), von Berzelius und Dulong (1820), von Dumas und Boussingault (1841) und namentlich der von Regnault (1845) gedenke. Die Gesetzmäßigkeit, welche das specif. Gewicht von Gasen mit der Dif-

fusion derselben verknüpft, wurde durch Graham 1831 entdeckt, 1833 in weiteren Kreisen bekannt; gleich hier mag Erwähnung finden, daß derselbe Forscher der Untersuchung der Bewegung der Molecüle gasförmiger Substanzen nachher auch die der Molecüle tropfbar-flüssiger hinzufügte: in seinen von 1850 an veröffentlichten Arbeiten über die Diffussion von Flüssigkeiten, deren Resultate sich an die bezüglich der (durch Dutrochet 1827 so benannten) Endosmose erworbenen anschlossen (die weiter ausgebildeten dialytischen Verfahren für die Scheidung flüssiger und gasförmiger Körper lehrte Graham erst nach der Zeit kennen, über welche ich hier berichte).

In den verschiedensten Theilen der Chemie bedingte das Eingreifen physikalischer Forschungen Fortschritte, und vergalt sich Dieses für die Physik mit Bereicherung der ihr zugehörigen Kenntnisse. — Wie wichtig sind die Untersuchungen über die Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen geworden, die über das Bereich früher gewonnener Resultate hinaus und diese an Genauigkeit übertreffend ausgeführt wurden; so durch Dulong (vor 1838), durch Heß (von 1839), durch Andrews (von 1841), durch Favre und Silbermann (von 1844 an; mit den so lange in Geltung gebliebenen Zahlen wurden die letzteren Untersuchungen 1852 und 1853 zu einem gewissen Abschlusse gebracht), um aus der größeren Anzahl der an hierher einschlagenden Arbeiten Betheiligten (auch J. Thomsen's Beschäftigung mit diesem Gegenstande begann schon 1853) nur Einige zu nennen; und wie schwer wird es, dabei nicht auch Solcher zu gedenken, welche für die Ermittelung der bei Aenderungen des physikalischen Zustandes statthabenden Wärmewirkungen thätig waren.

Zu Dulong und Petit's bereits S. 394 f. besprochener Erkenntniß (1819) eines Zusammenhanges zwischen den specif. Wärmen chemischer Elemente für den starren Zustand und den Atomgewichten der letzteren kam 1831 Neumann's Entdeckung eines eben solchen Zusammenhanges zwischen den spec. Wärmen und den s. g. stöchiometrischen Quantitäten bei chemisch ähnlich

zusammengesetzten starren Verbindungen; wie nahe es mir auch liegt, eine vollständigere Aufzählung Derjenigen zu geben, die an der Erforschung der Beziehungen zwischen der spec. Wärme und der chemischen Zusammensetzung starrer Substanzen gearbeitet haben, darf ich doch hier nur die Leistungen Regnault's (von 1840 an; ich habe später noch einmal auf sie Bezug zu nehmen) hervorheben.

Von den Ermittelungen der Ausdehnung starrer und tropfbar-flüssiger Körper gewannen vorzugsweise die für die letzteren an Umfang und an Genauigkeit durch die Arbeiten Mehrerer, darunter J. Pierre's (von 1845 an). Die Resultate derartiger Bestimmungen kamen in Anwendung für die Versuche, Beziehungen zwischen der Raumerfüllung der durch die chemischen Formeln ausgedrückten Gewichte und der Zusammensetzung der betreffenden Flüssigkeit zu erkennen. Für starre Substanzen solche Beziehungen nachzuweisen, suchten schon früher Einzelne, seit 1839 Mehrere, H. Schröder (von 1840 an) u. A., und dann, von 1841 an, wurden in einer, mit den später erlangten Ergebnissen in näherem Zusammenhange stehenden Weise auch die tropfbar-flüssigen Verbindungen in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen.

Von 1841 an wurden auch Beziehungen zwischen den Siedepunkten namentlich organischer Verbindungen und der Zusammensetzung derselben, wie diese durch die chemischen Formeln auszudrücken ist, erkannt, und ein weiteres Hülfsmittel wurde damit dafür gewonnen, die relativen Gewichte der kleinsten Theilchen solcher Verbindungen festzustellen. — Unter Denen, welche die Spannkraft von Dämpfen untersuchten, führte Regnault (von 1844 an) solche Bestimmungen für die größte Zahl von Körpern mit nicht übertroffener Genauigkeit aus. — Von vorzugsweiser Bedeutung für die Chemie war die Ermittelung der Dampfdichten. An die Leistungen Früherer: Gay-Lussac's (S. 334), Dumas' (S. 424), Mitscherlich's (S. 428) schlossen sich die einer großen Zahl von Forschern an, [unter] diesen Bineau's (von 1838 an), Cahours' (von 1844 an,)

wo er für den Essigsäuredampf das Constantwerden der Dampfdichte erst hoch über dem Siedepunkt nachwies), H. Sainte-Claire Deville's (dessen Versuche, Dampfdichten auch oberhalb der bis dahin eingehaltenen Temperaturgrenze zu bestimmen, 1859 begannen). Und an dieser Stelle mag auch der von dem Letzteren (seit 1857) ausgeführten Untersuchungen über die von ihm als Dissociation bezeichnete Zersetzung chemischer Verbindungen durch höhere Temperatur gedacht werden, welche über theilweise schon früher (so durch Grove 1847) wahrgenommene und viele neu aufgefundene hierher gehörige Vorgänge Aufschluß gaben.

Welche Wirkungen als s. g. electrothermische die Electricität ausüben kann, wurde jetzt auch besser beurtheilt. Aber auch die s. g. electrochemischen Vorgänge blieben nach der schon früher (vgl. S. 432 ff., 452 ff.) bezüglich ihrer erworbenen Erkenntniß Gegenstand vielfältigster Forschung. Wichtigste technische Anwendung erhielt die Electrolyse in der von 1838 an durch M. H. Jacobi eingeführten, auch durch Spencer aufgefundenen Galvanoplastik, in Dem, was 1840 durch A. de la Rive, durch H. und G. Elkington, durch Ruolz bezüglich des Ueberziehens eines Metalles mit einem anderen kennen gelehrt und dann von so Vielen weiter bearbeitet wurde. Eingehender kann ich darüber hier nicht berichten, ja nicht einmal über die Ausbildung unserer Kenntnisse über die electrolytischen Vorgänge unter dem rein wissenschaftlichen Gesichtspunkt, wie wir sie so zahlreichern Forschern: nach Faraday A. C. Becquerel (welcher 1844 den Nachweis dafür erbrachte, daß das s. g. electrochemische Aequivalent eines Elementes sich bei Ausscheidung desselben aus verschiedenen Verbindungen verschieden ergeben kann), H. Buff und vielen Anderen verdanken. Wie unvollständig muß auch bleiben, was ich bezüglich einzelner für die Chemie werthvoller Resultate electrolytischer Untersuchungen hier andeuten darf: die Wichtigkeit der 1839 und 1840 veröffentlichten Versuche Daniell's über die Einwirkung eines galvanischen Stromes auf wässerige Lösungen sauerstoffhaltiger

Salze für die Prüfung der älteren Lehre über die Constitution dieser Salze; die der durch Bunsen (von 1852 an) und unter seiner Leitung ausgeführten Reductionen von Erd-, Alkali- u. a. Metallen für die unorganische Chemie, die der durch Kolbe 1847 und 1849 mitgetheilten Untersuchungen über die Zersetzung der Valeriansäure und die der Essigsäure durch den electrischen Strom für die organische Chemie. — Ungelockert erhielt sich die Verknüpfung zwischen der Electricitätslehre und der Chemie, auch als in der letzteren nicht mehr so wie früher (vgl. S. 499 ff.) die electrochemische Theorie als die Grundlage für die Deutung der Verwandtschaftserscheinungen und der Constitution der Verbindungen anerkannt war. Dafür trat um so mehr hervor, mit wie wirksamen Hülfsmitteln zur Einleitung chemischer Vorgänge die Electricitätslehre die Experimentalchemie auszustatten vermag; daran doch wenigstens mag hier erinnert werden, daß erfolgreicher als A. C. Bequerel 1835 Daniell 1836 seine constante Kette construirte, dann Grove 1839 und Bunsen 1842 die nach ihnen benannten Apparate kennen lehrten und die Inductions-Electrisirmaschinen etwa seit 1852 für den Gebrauch in Laboratorien Bedeutung gewannen.

Beträchtliche Erweiterung erfuhr das bezüglich der chemischen Wirkungen des Lichtes Erkannte. Lange beschränkten sich zwar die hierüber angestellten Untersuchungen auf die genauere Erforschung der ungleichen Wirksamkeit der verschiedenen Theile des Spectrums (daß die violetten Strahlen am Stärksten wirken, hatte Scheele 1777 angegeben). Einen kräftigen Anstoß zu vervielfachter Beschäftigung mit diesem Gegenstande gab die Verwirklichung des Versuches, Lichtbilder zu fixiren; was J. N. Niépce in dieser Richtung von 1814 etwa an anstrebte und von 1822 an leistete, wurde nach der Verbindung Desselben mit Daguerre (1826) durch den Letzteren vervollkommnet und zu der 1839 bekannt gewordenen Daguerreotypie ausgebildet, in welchem Jahre auch Talbot die Früchte seiner Bemühungen, auf Papier zu photographiren, veröffentlichte. Auf die zahlreichen hieran sich anknüpfenden Arbeiten kann ich hier nicht

eingehen, aber auch die sonst noch und ohne Rücksicht auf solche Anwendung der chemischen Wirksamkeit des Lichtes über diese angestellten Untersuchungen vollständiger vorzuführen, darf ich hier nicht unternehmen. Ich beschränke mich auf die Erinnerung an die Arbeiten E. Becquerel's (1843) und Draper's (von 1837 an), dessen Angaben über die Mittheilung gesteigerten Verbindungsvermögens an das Chlor durch das Sonnenlicht 1843 und in den nächstfolgenden Jahren die Aufmerksamkeit der Chemiker erregten, und an die, zuerst exacte Bestimmungen bringenden und die Grundlagen der neueren Vervollkommnungen unseres Wissens in diesem Theile der physikalischen Chemie abgebenden Leistungen Bunsen und Roscoe's, deren Veröffentlichung 1857 begonnen hat.

In einer anderen Richtung trat aber noch die Optik der Chemie nahe, indem die letztere durch die erstere mit einer neuen und wichtigen Eigenschaft gewisser organischer Substanzen bekannt gemacht wurde: im flüssigen Zustande derselben auf sie durchdringendes polarisirtes Licht zu wirken, die Polarisationsebene in bestimmter Weise zu drehen. Was in dieser Beziehung durch Biot gegen das Ende des Jahres 1815 entdeckt worden war (selbstständig machte an dem Anfange des nachkommenden Jahres auch Seebeck dahin einschlagende Beobachtungen), wurde durch ihn unablässig weiter erforscht; wiederum kann ich hier nur daran erinnern, daß Biot bereits 1833 dieses Verhalten solcher Substanzen auch zu der quantitativen Bestimmung derselben (zunächst des Zuckers) anzuwenden suchte, ohne daß ich die zahlreichen Untersuchungen, welche er seiner Abhandlung über die Verwerthung der Circularpolarisation für die organische Chemie (1835) noch folgen ließ, aufzählen dürfte. Auch auf die Nennung Anderer, welche unsere Kenntnisse über diesen Gegenstand vermehrten, habe ich nicht einzugehen; nur Pasteur's Arbeiten muß ausdrücklich gedacht werden, die von 1848 an über die Beziehungen zwischen der Krystallform, der chemischen Zusammensetzung und dem Drehungsvermögen so viel Aufklärung und unerwartete Resultate brachten: so von Allgemeinerem

1852 den Nachweis, daß durch entgegengesetztes Drehungsvermögen verschiedene isomere Substanzen bei ihrer Vereinigung mit selbst optisch activen Körpern nicht mehr so bezüglich der Eigenschaften und selbst der Zusammensetzung übereinstimmende Verbindungen bilden, wie bei der Vereinigung mit optisch nicht activen. Da erst wurde der Begriff s. g. optisch-verschiedener Modificationen oder Isomerer, welcher aus dem vor Pasteur, z. B. für verschiedene Zuckerarten Erkannten noch nicht mit aller Bestimmtheit erschlossen werden konnte, ein in der Chemie festgestellter.

Während man innerhalb der hier zu betrachtenden Zeit die optische Activität in dem jetzt besprochenen Sinne als ein Hülfsmittel für die Erkennung gewisser Substanzen und selbst für die quantitative Bestimmung einzelner in Anwendung zu bringen lernte, benutzte man zu dem ersteren Zweck auch Flammenfärbungen und kamen Vorläufer für die erst später mit Sicherheit gewonnenene Erkenntniß, wie die Spectra von Flammen Anhaltspunkte dafür gewähren können, auf die Anwesenheit gewisser Körper in den Flammen zu schließen.

An Marggraf's frühe Benutzung der Flammenfärbung als eines Merkmals, welches Kali und Natron unterscheide, war S. 215 erinnert; vorher schon war die Färbung der Flamme durch einzelne Substanzen: Borsäure, Kochsalz z. B. beachtet, später wurde es die durch andere: Strontian, Lithium z. B., und zur Unterscheidung solcher Substanzen von ähnlichen und zur Erkennung der ersteren dienten diese Wahrnehmungen. J. Herschel, welcher sich 1822 mit der Untersuchung der Färbung der Flamme durch verschiedene Körper beschäftigt hatte, hob 1827 hervor, daß damit für die Entdeckung sehr kleiner Mengen der letzteren ein Mittel gegeben sei. — Daß die in dem Spectrum einer gefärbten Flamme wahrgenommenen Linien über in ihr enthaltene, in anderer Art schwierig nachzuweisende Körper Auskunft geben können, äußerte 1826 Talbot; und 1834 empfahl Derselbe zur Unterscheidung ähnlich gefärbter: der durch Lithion und durch Strontian gerötheten Flammen die Betrachtung derselben durch ein Prisma und die Beachtung der

da sich zeigenden Linien, wobei er dieser optischen Analyse die Fähigkeit zusprach, die kleinste Menge jedes dieser beiden Körper erkennen zu lassen. W. A. Miller veröffentlichte 1845 die Resultate seiner Untersuchungen über die Spectra gefärbter Flammen und die bei Einführung von Salzen verschiedener Metalle in die Weingeistflamme in dem Spectrum sich zeigenden Linien. Doch trat, was für das eine oder andere Metall charakteristisch ist, noch nicht rein hervor. Auch durch die vorher genannten Forscher, welche den Gedanken an die Verwerthung der Beobachtungen über die Färbung und die Spectra von Flammen für die chemische Analyse ausgesprochen hatten, war die Grundlage hierfür noch nicht gegeben worden. Herschel betrachtete die Erscheinung als abhängig von der Temperatur der Flamme, und seiner Ansicht, daß das Verdampfen von Substanzen in der Flamme Das hervorbringe, was diese Eigenthümliches zeige, stand die von Talbot gegenüber, daß solche Wirkung durch einen in der Flamme befindlichen Körper auch ohne Verflüchtigung desselben bedingt sein könne. Noch nicht festgestellt war, welche Substanzen die Ursache des Auftretens charakteristischer Linien in dem Spectrum einer Flamme sind, und ob eine solche Linie ausschließlich durch Eine Substanz hervorgebracht werde (als das Auftreten der hellen Linie im Gelb bedingend war z. B. durch Talbot noch manches Andere, als Natron, vermuthungsweise besprochen); noch nicht, ob das nämliche Metall in Form verschiedener Verbindungen in dieselbe Flamme, in ungleich heiße oder sonst verschiedene Flammen gebracht ungeachtet der Mannigfaltigkeit der da vor sich gehenden chemischen Processe immer an denselben Stellen des Spectrums auftretende Linien sich zeigen lasse. Was eigentlich das Spectrum einer Flamme als in dieser enthalten nachweise, blieb — abgesehen etwa von der vorhin erwähnten Unterscheidung der Strontian- und der Lithionflamme — unentschieden. Eines nur, was hierauf Bezug hat, wurde in der hier zu betrachtenden Zeit mit größerer Sicherheit dargethan: Swan, dessen Untersuchungen über die Spectra Kohlenstoff und Wasserstoff ent-

haltender Verbindungen ihm 1856 die Unveränderlichkeit der Lage da sich zeigender Linien ergaben, erkannte damals auch, eine wie kleine Menge Chlornatrium in der Flamme die helle Linie im Gelb des Spectrums zum Vorscheine kommen läßt, und wies darauf hin, daß das Auftreten dieser Linie wohl stets als die Anwesenheit von Natrium in der Flamme anzeigend zu betrachten sei.

Auch die Spectra electrischer Funken waren bereits in dieser Zeit Gegenstand der Forschung. Wheatstone zeigte 1835, daß die zwischen verschiedenen Metallen unter Verflüchtigung der letzteren überspringenden Funken ganz verschiedene Spectra geben, und er sprach aus, daß darauf hin eine rasche Erkennung der einzelnen Metalle möglich sei. Ångström unterschied 1853 in dem Spectrum der Funken, die zwischen zwei Stücken eines Metalles in einem Gas überschlagen, die dem Metall und die dem Gas eigenthümlichen Linien. Plücker, dessen Untersuchungen über das Spectrum des in stark verdünnten Gasen hervorgebrachten electrischen Lichtes von 1858 an bekannt wurden, fand damals, daß verschiedene einfache Gase charakteristisch verschiedene Spectra, Gemenge solcher Gase Spectra geben, in welchen die den Bestandtheilen zukommenden noch erkennbar sind, und daß namentlich die hellen Linien im Spectrum auf die Natur des Gases, in dem die Lichterscheinung statt hat, zu schließen gestatten: welche einfache Gase hier vorhanden sind oder bei der Zerlegung zusammengesetzter frei werden.

An die erheblichsten Arbeiten, welche in der hier zu betrachtenden Zeit, bis 1858, neben der Beobachtung von Flammenfärbungen die von Spectren als ein Hülfsmittel zur Erkennung gewisser Substanzen abgebend in Aussicht stellten, habe ich erinnern wollen. Mehr Beachtung, als zu der Zeit ihrer Veröffentlichung, wurde ihnen zugewendet, als die Spectralanalyse auf festere Grundlage hin in die Chemie eingeführt war und die überraschendsten Resultate ergab. Aber außerhalb jener Zeit liegt, was Kirchhoff und Bunsen (von 1859 an) unter Feststellung des früher unberücksichtigt oder unentschieden Gelassenen,

unter Nachweisung, daß die in dem Spectrum einer Flamme oder des electrischen Funkens sichtbaren hellen Linien nur durch die Natur des Körperlichen in der Lichtquelle bedingt sind, in der Begründung und für die Anwendung der Spectralanalyse geleistet haben. Neben der Tragweite dieser neuen Art von optischer Analyse war S. 215 die durch sie ergebene Erweiterung der Kenntnisse über die unzerlegbaren Körper zu besprechen; auf andere Anwendungen der Spectralanalyse und in Verknüpfung mit ihr gelöste Fragen kann ich hier nicht eingehen.

Einzelne Flammenreactionen waren schon frühe bei den Versuchen benutzt worden, die Bestandtheile namentlich unorganischer Körper mittelst des Löthrohres zu erkennen. Wie die Anwendung dieses Werkzeuges in der analytischen Chemie sich ausbildete — von Gahn's (in das vorige Jahrhundert zurückgehenden) Bemühungen an vorzugsweise durch die von Berzelius aber auch mancher Anderer hindurch bis zu denen Plattner's (von 1832 an) und noch Neuerer —, ist hier nicht im Einzelnen zu besprechen. Und eben so wenig, welche Fortschritte sonst noch die analytische Chemie in der Auffindung neuer Verfahren, in der Verbesserung bereits länger bekannter machte, und wie sie nach der ihr namentlich durch Berzelius gewordenen Ausbildung mehr und mehr noch bereichert und in die Form gebracht worden ist, in welcher durch Zusammenfassung und Prüfung des von Anderen Geleisteten und durch Zufügung eigener Leistungen H. Rose sie in verdienstvollster Weise repräsentirte, Fresenius und Andere sie jetzt vertreten. — Nur für wenige Abtheilungen dieses Zweiges der Chemie ist es möglich, innerhalb der hier einzuhaltenden Grenzen an einiges besonders Wichtiges zu erinnern. Für die Gasanalyse z. B. daran, wie sie durch Bunsen von 1838 an bis zu der Zusammenstellung seiner gasometrischen Methoden 1857 vervollkommnet wurde, auch an das von Regnault 1849 beschriebene Verfahren oder daran, wie besonders für die Bestimmung der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft zu der Volumanalyse

auch die Gewichtsanalyse kam (der von Brunner bereits 1830 benutzte Wasser-Aspirator wurde von 1836 an mehr beachtet). Oder für die volumetrische Analyse auf nassem Wege, daß Gay-Lussac zuerst ihr Genauigkeit gab, welcher seine Anleitung zur Chlorimetrie 1824, die zur Alkalimetrie und was damit zusammenhängt 1828, die zur Bestimmung des Silbers 1832 zusammenstellte, daß unter den rasch sich mehrenden Versuchen, ein solches Verfahren auch in anderen Fällen ausführbar zu machen, die von Margueritte 1846 behufs der Bestimmung des Eisens angegebene Anwendung des übermangansauren Kali's von besonderer Bedeutung wurde, und daß Bunsen 1853 zeigte, für wie viele und verschiedene Körper die genaue quantitative Ermittelung derselben in der Herbeiführung der nämlichen scharf zu erkennenden Endreaction bei geeigneter Benutzung der nämlichen zwei Normallösungen Anhaltspunkte findet; aber specieller darf ich nicht verfolgen, was außerdem noch durch eine Reihe von Forschern und unter diesen namentlich durch Mohr für die weitere Entwickelung der Titriranalyse geleistet worden ist: in welchem Umfang und für wie viele einzelne Substanzen ältere Methoden auf ihre Brauchbarkeit schärfer untersucht und verbessert, neue ausfindig gemacht worden sind, oder welche Ausdehnung dieser Art der Analyse auch für organische Substanzen, von der frühe bereits vorgenommenen acidimetrischen Prüfung wässeriger organischer Säuren bis zu Liebig's (1853) Bestimmung des Harnstoffs im Harn und weiterhin, gegeben worden ist. Auch darüber kann hier nicht berichtet werden, wie die zuerst in der Beschäftigung mit unorganischen Substanzen zu größerer Sicherheit gelangte analytische Chemie auch Verfahren zur Erkennung und Scheidung organischer Verbindungen zu gewinnen wußte, und selbst solcher, die sich in ihren Eigenschaften nahe kommen, und wie die erfolgreiche Lösung hierauf bezüglicher Aufgaben (so z. B. in Stas' 1851 bekannt gewordener Anleitung zur Auffindung organischer Basen in Vergiftungsfällen) es ersehen ließ, welche Fortschritte in der Kenntniß des Verhaltens derartiger Verbindungen gemacht waren und noch

hinzugefügt wurden. Was die Elementaranalyse organischer Verbindungen betrifft, so hatte ich S. 522—544 über die ersten Versuche, sie auszuführen, und über die Ausbildung derselben für die Zeit eingehender zu berichten, in welcher die zunächst erlangten Resultate von besonderer Wichtigkeit für die Gestaltung der Ansichten über jene Verbindungen im Allgemeinen waren; aber auch dabei darf ich nicht verweilen, wie in späterer Zeit die Bestimmung einzelner Elemente nach schon früher benutzten Principien vervollkommnet, wie für die Bestimmung eines oder des anderen Elementes (des Stickstoffs z. B. nach dem von Varrentrapp und Will 1841 beschriebenen Verfahren) ein neues Princip in Anwendung gebracht wurde.

Mit solchen Hülfsmitteln der Analyse ausgerüstet, wie sie bei der Untersuchung der Zusammensetzung gewisser Verbindungen erprobt und zu umfassenderen Methoden ausgebildet wurden, in der Erkenntniß allgemeinerer Sätze und Gesetze Anhaltspunkte für die Entscheidung einzelner Fragen gewinnend und von Dem Gebrauch machend, was die, vorhin wenigstens nach einigen Richtungen hin besprochenen Beziehungen der Physik zu der Chemie der letzteren an Unterstützung bieten konnten, — so war die Chemie unablässig mit der Bearbeitung ihrer Aufgabe beschäftigt: als die Ursache der Verschiedenheit der Körper Ungleichheit der Zusammensetzung der letzteren nachzuweisen, das Verhalten der einzelnen Körper, die Zusammensetzung der einzelnen Verbindungen, die Beziehungen der einzelnen Substanzen zu anderen festzustellen, aus welchen die ersteren entstehen oder in die sie übergehen können.

Das, was die Chemie in dieser Hinsicht erforschte, machte sie auch nutzbar für andere Zweige des Wissens. Aber hier, wo ich bezüglich des Vorschreitens der Kenntnisse über die mannichfaltigen der reinen Chemie zugehörigen Gegenstände nur so dürftig und unvollständig berichten kann, darf ich noch weniger versuchen, über diese Anwendungen der Chemie in anderen Disciplinen einen alles Wichtigere umfassenden Ueberblick zu ge-

den. Bei der Vielfältigkeit der Leistungen, welche bei den auf anderen Gebieten als dem der reinen Chemie angestellten chemischen Untersuchungen bald doch auch für diese ganz erheblichste Resultate, bald vorzugsweise für die anderen Disciplinen wichtige Ergebnisse brachten, kann ich nicht einmal die in der ersteren Beziehung bedeutendsten Arbeiten zusammenstellen. Es gelingt mir nicht, auch nur diese Arbeiten, so weit sie die Anwendung der Chemie in den Künsten und Gewerben zur Aufgabe oder Veranlassung hatten, in einer dem Rahmen dieses Buches angemessenen Kürze zur Uebersicht zu bringen, und nur auf Weniges, was nach anderen Richtungen hin geleistet wurde, kann ich hier hinweisen. Wie viele verdienstvollste Forscher bleiben ungenannt, wenn unter Denen, welche die chemische Kenntniß von Producten der unorganischen Natur: der Mineralien seit den Zeiten Klaproth's und Vauquelin's vorzugsweise gefördert haben, nach Berzelius noch an H. und G. Rose, Kobell, Rammelsberg erinnert wird, oder unter Denen, welche von dem Gesichtspunkte der Chemie aus der Geologie nützlichste Betrachtungen anzustellen lehrten, an G. Bischof und Bunsen. Und was die Producte der organischen Natur angeht: Wie wäre hier eine Aufzählung Derer zu geben, welche sich besonders an der Untersuchung von Substanzen, die in Pflanzen hervorgebracht werden, betheiligt haben oder auch nur Derer, die, so wie Rochleder in seinen beharrlich fortgesetzten Untersuchungen, für botanisch sich nahe stehende Pflanzen Das, was sie als gemeinsame oder entsprechende Bestandtheile enthalten, zu erforschen suchten? Wie eine Aufzählung Derer, welche die Physiologie der Pflanzen, sofern es sich um chemische Vorgänge in den letzteren handelt, der jetzt erreichten Stufe der Erkenntniß zugeführt haben? oder Derer, welche der Agriculturchemie durch ihre Betrachtungen und experimentalen Arbeiten, dahin gehörige Fragen in allgemeinster Weise erfassend und in den speciellsten Fällen untersuchend, festere Grundlagen zu geben in der neueren Zeit, so weit über diese hier zu berichten wäre, noch außer Liebig und Boussingault bemüht waren? Schon die Fülle

bedeutender Leistungen und die Zahl Derer, welchen wir sie verdanken, verbietet, hier in Angaben darüber einzutreten, welche Fortschritte in der Kenntniß von Substanzen, die sich in thierischen Organismen bilden, und von Vorgängen, die während des Lebens der letzteren statt haben, gemacht und durch welche Forscher sie gesichert wurden. Unmöglich ist mir hier die Besprechung, wie die Unterscheidung und die Untersuchung der einzelnen näheren Bestandtheile solcher Organismen vorschritt bis zu Mulder's Bearbeitung dieses Gegenstandes und seinem (von 1837 an gemachten) Versuch, mehrere dieser Körper als einfachere Verbindungen Einer complicirt zusammengesetzten Atomgruppe mit Anderem zu betrachten, und darüber hinaus, und wie in rasch auf einander folgenden Zeiträumen auch auf diesem Gebiete jeder dem vorausgegangenen gegenüber neues und erweitertes Wissen aufzuweisen hatte, jeder für das in ihm Erreichte durch den nachfolgenden neben neuer Erweiterung des Wissens Berichtigung desselben erfuhr. Unmöglich ist es mir, in Einzelnheiten eingehend über die Ausbildung der Kenntniß zu berichten, welche chemisch zu unterscheidende Körper in die Zusammensetzung eines gewissen Theiles des thierischen Organismus eingehen, und diese Ausbildung zu verfolgen von der Zeit, in welcher die Zoochemie reich an Annahmen bestimmt bezeichneter aber sonst (im Vergleiche zu anderen Verbindungen) wenig Bestimmtes bietender Bestandtheile war, bis zu derjenigen, wo eine so durchgeführte Untersuchung wie die über die Bestandtheile der Fleischflüssigkeit durch Liebig (1847) möglich war; unmöglich, für einen einzelnen derartigen Theil: etwa die Galle anzugeben, wie viele Arbeiten den bezüglich der hauptsächlichen Bestandtheile dieses Secretes den Kern enthüllenden und Verworrenes entwirrenden (1847 begonnenen) Untersuchungen Strecker's vorausgingen. Ersehen zu lassen, was der Physiologie des Thierkörpers an Aufklärung chemischer Vorgänge in diesem durch Forschungen zukam, welche vor und nach der mächtigen durch Liebig gegebenen Anregung angestellt wurden, darf ich gleichfalls nicht unternehmen, und eben so wenig, welche

Vortheile die Heilkunde aus den Fortschritten der Chemie zog. Das läßt sich kurz sagen, daß jetzt die Chemie, als ein an sich von der Heilkunde gesonderter Theil des Wissens, mehr für diese leistete, als es der Fall war zu der Zeit, wo die Chemie wesentlich in ihrer Anwendung auf die Heilkunde und als Grundlage der letzteren aufgefaßt und betrieben wurde (vgl. S. 25 ff. und 39); aber zu weit würde es führen, auch nur durch Erinnerung an wenige Beispiele anzudeuten, wie die neuere Chemie der Medicin diese Vortheile gewährte: durch ihren Antheil an der Erkenntniß, welche chemische Vorgänge und wie diese Vorgänge in dem Organismus bei normalem Zustande desselben statt haben, und wie sie bei gewissen Krankheiten abgeändert sind, durch die Darbietung von Hülfsmitteln für die Diagnose der Störung normaler Functionen, durch die Erbringung des bestimmteren Nachweises, was eigentlich in den von der Natur gebotenen Heilmitteln (Mineralquellen z. B.) Heilwirkendes sei, durch Abscheidung des in bestimmter Richtung Heilkräftigen von den Substanzen, mit welchen zusammen es die Natur entstehen läßt, und die Ermöglichung, jenes für sich und unter zuverlässigerer Berechnung des Resultates seinen Einfluß auf den Organismus äußern zu lassen, und endlich durch die künstliche Hervorbringung einer großen Anzahl kräftigst wirkender Heilmittel.

Unbefriedigt lassen solche Hinweisungen, was Alles für eine vollständigere Berichterstattung über die stets größere Wichtigkeit gewinnenden Beziehungen der Chemie zu anderen Disciplinen und die Anwendungen der ersteren in den letzteren darzulegen wäre und hier nicht dargelegt werden kann; unbefriedigt läßt eine solche Reihenfolge von Capitel-Ueberschriften, zu welchen jegliche Ausführung des zugehörigen Inhaltes fehlt. An Einiges wenigstens von Dem habe ich hier zu erinnern, was eine genügende Besprechung der wichtigeren Arbeiten innerhalb der zwei großen Abtheilungen der reinen Chemie: der unorganischen und der organisch en Chemie zu bringen hätte.

Die Fortschritte in der Erkenntniß der unzerlegbaren Substanzen habe ich S. 207 ff. zusammengestellt, und der S. 300 ff. versuchten Uebersicht über die hauptsächlichsten Erweiterungen des chemischen Wissens seit Lavoisier bis 1810 habe ich S. 441 ff. die Aufzählung einiger bedeutenderen Entdeckungen und Untersuchungen auf dem Gebiete der unorganischen Chemie in der Zeit von 1810 bis 1840 folgen lassen. Hieran schließt sich an, was von wichtigeren Arbeiten, welche der unorganischen Chemie zugerechnete Gegenstände behandelten, ich hier hervorheben darf.

Die den Sauerstoff betreffende Kenntniß wurde wesentlich bereichert durch die Bekanntschaft mit der als Ozon bezeichneten Modification dieses Elementes; Schönbein lenkte 1840 die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Körper, welchem er damals die demselben seitdem gelassene Benennung gab und dessen Erforschung nach allen Richtungen hin er sich von jener Zeit an zur Aufgabe stellte und beharrlich fortsetzte; unter den zahlreichen Arbeiten, welche zur Aufklärung der chemischen Natur dieser Substanz, ihrer Bildung und ihres Vorkommens, ihrer Wirkungsweise unternommen worden sind, mag hier nur gedacht werden der durch Marignac und durch de la Rive 1845 (hier wurde nachgewiesen, daß das materielle Substrat in dem Ozon mit dem in dem gewöhnlichen Sauerstoff enthaltenen identisch ist), von Fremy und E. Becquerel 1852, von Houzeau seit 1855, von Andrews 1855, von Diesem und Tait seit 1857 veröffentlichten, welche die weiter gehenden Untersuchungen Einzelner der genannten Forscher und die bald sich anschließenden von Babo, Soret u. A. einleiteten und vorbereiteten. Welcher Zuwachs der Einsicht in den Verbrennungsproceß, die chemischen Vorgänge in Flammen, die bei der Verbrennung verschiedener Körper hervorgebrachten Wärmeeffecte in der hier zu betrachtenden Zeit wurde, muß unbesprochen bleiben.

Gegen das Ende dieser Zeit, 1856 und 1857, lehrten die von Wöhler und H. Sainte-Claire Deville erhaltenen

Resultate das bis dahin nur im amorphen Zustand erhaltene Bor auch krystallisirt kommen. — Doch schon vorher war in auffallendster Weise für den Phosphor nachgewiesen worden, welche Verschiedenheiten — über die gewöhnlich die Annahme dimorpher Zustände oder des krystallinischen und des amorphen begleitenden hinaus — in den physikalischen Eigenschaften sowohl als in dem chemischen Verhalten das nämliche Element in derselben: der starren Aggregatform zeigen kann; der rothe Phosphor — dessen Bildung schon früher beobachtet aber als die eines Phosphoroxyds gedeutet worden war — wurde von Berzelius bereits 1843 als eine von der gewöhnlichen verschiedene Modification des Phosphors betrachtet, und die Richtigkeit dieser Ansicht wurde 1848 durch Schrötter außer Zweifel gesetzt, welcher damals (späterer Arbeiten Desselben über diesen Gegenstand nicht zu erwähnen) die Darstellung des s. g. amorphen Phosphors in größeren Mengen und Genaueres über die Eigenschaften dieses Körpers bekannt werden ließ. Wie dieser Nachweis dazu beitrug, der vorher bereits in Angriff genommenen Untersuchung der verschiedenen Modificationen, in welchen das nämliche Element existiren kann, weiteren Anstoß zu geben, kann ich hier für andere unzerlegbare Körper nicht verfolgen. Auch nur weniger Untersuchungen, welche dem über Phosphorverbindungen vorher Bekannten erhebliches Neues zukommen ließen, kann ich hier gedenken: Wurtz' 1842 begonnener Arbeiten über die unterphosphorige und die phosphorige Säure, der genaueren Unterscheidung der bereits von Graham wahrgenommenen verschiedenen Modificationen metaphosphorsaurer Salze durch Maddrell 1846, durch Fleitmann und Henneberg 1848 und durch den Ersteren der Letztgenannten 1849, P. Thénard's 1844 und 1845 bekannt gewordener Untersuchungen über die Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff. — Ebenso können von den vielen Arbeiten, welche über die verschiedenen Zustände des Schwefels und über die Verbindungen desselben ausgeführt wurden, nur wenige, die letzteren und namentlich die zunehmende Anzahl sauerstoffhaltiger Säuren des

Schwefels betreffende hier Erwähnung finden; zu der unterschwefligen Säure und der Unterschwefelsäure, welche in der früher besprochenen Zeit (vgl. S. 442) den längst bekannten: der schwefligen Säure und der Schwefelsäure zugekommen waren, lehrten Langlois 1841 die dann als Trithionsäure benannte Säure, Fordos und Gélis 1842 die Tetrathionsäure, Wackenroder 1846 die Pentathionsäure kennen.

Was die weitere Erforschung salzbildender Elemente anbelangt, mag zunächst an Millon's 1842 und 1843 bekannt gewordene Untersuchungen über die Sauerstoffverbindungen des Chlors, dabei über die Isolirung der chlorigen Säure erinnert werden. Aus den vielen Arbeiten, welche das Jod betrafen, und namentlich den von 1850 an so zahlreichen Angaben über das Vorkommen dieses Elementes, auch aus den auf das Brom und die Verbindungen desselben bezüglichen hebe ich an dieser Stelle keine einzelne hervor; unter den auf Erweiterung der Kenntnisse über das Fluor hinzielenden Fremy's 1854 und in den folgenden Jahren veröffentlichte Untersuchungen, und daß 1858 Marignac's Forschungen über Fluor-Doppelsalze begannen, welche zunächst durch den Nachweis des Isomorphismus derartiger Verbindungen des Siliciums mit den entsprechenden des Zinns zu der Annahme des richtigeren Aequivalentgewichtes für das erstere Element entscheidend beitrugen und später noch so viele andere wichtige Resultate ergaben.

Was Oxydationsstufen des Stickstoffes betrifft, sei der Darstellung der wasserfreien Salpetersäure durch H. Sainte-Claire Deville 1849 gedacht; was unorganische Abkömmlinge des Ammoniaks, der von H. Rose 1834 und in der nächstfolgenden Zeit ausgeführten Untersuchungen über Verbindungen dieses Körpers mit wasserfreien Sauerstoffsäuren. Damals wurden diese Substanzen als wasserfreie Ammoniaksalze, im Gegensatze zu den Salzen des unter Zutreten von Wasser zu dem Ammoniak entstehenden Ammoniumoxydes (vgl. S. 460 f.), aufgefaßt, erst von 1847 an, wo Berzelius das s. g. wasserfreie schwefelsaure Ammoniak als aus Ammoniumoxyd und einer

als Aminschwefelsäure benannten Säure zusammengesetzt betrachtete, in einem den jetzigen Vorstellungen näher kommenden Sinne. Ich kann hier für die unorganische Chemie die Erkenntniß der als Amidverbindungen bezeichneten Substanzen nicht specieller verfolgen, zu welchen Berzelius bereits 1832 die bei Einwirkung von Alkalimetallen auf Ammoniakgas entstehenden s. g. olivenfarbenen Substanzen gezählt hatte, und in spärlicher Auswahl aus reicherem Material sei hier nur erinnert an Regnault's (1838) Versuche zur Darstellung solcher Verbindungen durch die Einwirkung von, jetzt als Chloride von Säureradicalen betrachteten Substanzen auf Ammoniakgas (für Amide organischer Säuren war eine solche Darstellungsweise vorgezeichnet in der 1832 durch Wöhler und Liebig bekannt gewordenen Bildung des Benzamids bei Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Ammoniakgas), an Gerhardt's (1846) Mittheilungen über die Phosphamide: an wenige Arbeiten, welche dazu, eine ganze Reihe weiter gehender einzuleiten, beitrugen. — Von anderen, Verbindungen des Stickstoffs betreffenden Untersuchungen finden hier noch die von Schrötter 1840 ausgeführten, 1841 bekannt gewordenen über die bei Einwirkung von Ammoniakgas auf Metallverbindungen entstehenden Stickstoffmetalle (darauf, daß solche sich auch direct aus atmosphärischem Stickstoff und Metallen im Augenblicke der Reduction der letzteren aus ihren Oxyden durch Glühen derselben mit Kohle bilden können, machte Wöhler seit 1849 aufmerksam) und die von Fremy 1844 (in den folgenden Jahren ausführlicher) veröffentlichten über neue aus Sauerstoff, Schwefel, Wasserstoff und Stickstoff bestehende Säuren Erwähnung.

Bezüglich der verschiedenen Zustände des Siliciums, welches durch Berzelius 1824 als amorpher Körper abgeschieden worden war, brachten die von H. Sainte-Claire Deville 1854 und 1855 und namentlich die von Diesem in Gemeinschaft mit Wöhler 1856 ausgeführten Arbeiten erweitertes Wissen. as über neue Siliciumverbindungen durch H. Buff und

Wöhler 1857 entdeckt und durch den Letzteren 1858 weiter bearbeitet wurde, gab den Ausgangspunkt ab für die außerhalb der hier zu betrachtenden Zeit erlangte Erkenntniß, daß das Silicium Verbindungen zu bilden fähig ist, welche den den organischen zugerechneten des Kohlenstoffs analog sind. Von anderen sich mit Verbindungen des ersteren Elementes beschäftigenden Forschungen ist im Vorhergehenden (S. 653) mindestens Einer, die Fluor-Doppelsalze betreffenden erwähnt worden. — Wöhler fand 1849, daß das bis dahin als metallisches Titan betrachtete Hohofenproduct eine Verbindung dieses Elementes sei, und erstreckte seine Untersuchung auch auf andere neue Titanverbindungen. — Bei der Untersuchung von Mineralien, welche als mit dem Tantalit im Wesentlichen identisch angesehen worden waren, unterschied H. Rose 1844 von dem Tantal das Niobium und von dem letzteren 1846 das Pelopium: während der in der nachfolgenden Zeit (in welcher auch, von 1846 an, R. Hermann sich mit der Untersuchung von Gliedern der jene Mineralien umfassenden Gruppe beschäftigte) durch Rose beharrlichst fortgesetzten Bearbeitung des auf diese Körper Bezüglichen ergab sich ihm 1853, daß in den bisher als Niobium und Pelopium enthaltend unterschiedenen Verbindungen ein und dasselbe Metall enthalten ist; die richtige Erkenntniß der Beziehungen, in welchen diese beiderlei Verbindungen stehen, war indessen nicht mehr ihm vergönnt und sie wurde erst außerhalb der Zeit, auf welche diese Uebersicht zu beschränken ist (1865 durch Blomstrand und namentlich durch Marignac) erlangt.

Das Magnesium lehrte Bunsen 1852 durch electrolytische Ausscheidung aus dem Chlorid in größeren Mengen darstellen, und die Eigenschaften dieses Metalles wurden genauer bestimmt. An Mosander's Entdeckung der das Cer begleitenden Metalle: des Lanthans und des Didyms wurde bereits S. 212 f. erinnert, und diese Elemente und die Verbindungen derselben gaben bald den Gegenstand mehrfacher Bearbeitung ab, u. A. von 1848 an durch Marignac, von 1858 an durch Bunsen; an jenem Orte wurde auch an die Unterscheidung des Erbiums

von dem Yttrium durch Mosander erinnert, aber auch die diese Metalle und ihre Verbindungen betreffenden weiteren Untersuchungen mit dem Nachweise, daß das zuerst als ein mit den eben genannten vorkommendes besonderes Element betrachtete Terbium dieses nicht sei, können hier, schon als in eine spätere Zeit fallend (die von Bahr und Bunsen wurden z. B. erst 1866 veröffentlicht), nicht genannt werden. 1841 fand Peligot, daß der bis dahin für metallisches Uran gehaltene Körper Uranoxydul ist, und zeigte er, wie sich das Uran im freien Zustande darstellen läßt; noch in die nächstfolgenden Jahre erstreckte sich die Veröffentlichung seiner, die Kenntnisse über das Uran und die Verbindungen desselben berichtigenden und erweiternden Untersuchungen. Das Aluminium, welches Wöhler 1827 pulverförmig, 1845 in Form von kleinen Metallkugeln erhalten hatte, stellte H. Sainte-Claire Deville von 1854 an, gleichfalls aus dem Chloraluminium mittelst eines Alkalimetalles, in größeren Mengen dar, und sein Verfahren ließ dieses Metall (für dessen Gewinnung seit 1854 noch andere Reductionsmethoden als benutzbare angegeben wurden) zu einem in der Technik Anwendung findenden werden. Verbindungen des Chroms gaben Material ab für die Beschäftigung mit der Frage, wie bei Körpern, die als aus den nämlichen Bestandtheilen nach denselben Verhältnissen zusammengesetzt zu betrachten waren, die Eigenschaften verschieden sein können, da zu der schon früher erlangten Bekanntschaft mit löslichem und unlöslichem Chromchlorid auch die mit ungleich gefärbten Chromoxydsalzen der nämlichen Säure kamen (sie wurden u. a. durch Schrötter 1841, durch Fremy 1858 untersucht), aber in Specialitäten eingehend kann ich nicht darüber hier berichten; auf die Existenz einer Ueberchromsäure machte Barreswil zuerst 1843 aufmerksam. Die so eben berührte Frage kam auch bei weiter gehenden Arbeiten über die Verbindungen in Betracht, welche die verschiedenen Modificationen des Zinnoxydes bilden können (davon, wie für dieses Oxyd gleiche Zusammensetzung bei ungleichen Eigenschaften erkannt wurde, war bereits S. 449 und 556

die Rede); an Fremy's 1844 und 1848 veröffentlichte Untersuchungen über die Zinnsäure und die Metazinnsäure ist hier zu erinnern, und Desselben in dem letzteren Jahre bekannt gewordener Arbeit über die verschiedenen Modificationen der Antimonsäure mag auch an dieser Stelle gedacht werden. Schon vorher, 1840, hatte Fremy die Existenz der Eisensäure kennen gelehrt. Die Wasserstoffverbindung des Kupfers entdeckte Wurtz 1844.

Ich werde hier nicht die lange Reihe früherer Beobachtungen und Angaben aufzählen, welche die jetzt als ammoniakalische Kobaltverbindungen benannten Substanzen betreffen; erst von 1851 an gewannen die letzteren größere Wichtigkeit für die Chemiker, durch die von diesem Jahr an durch Genth (1857 gemeinsam mit Gibbs), durch Claudet, durch Fremy und Andere veröffentlichten Untersuchungen und um der Frage willen, wie die Constitution dieser Verbindungen zu deuten sei. Dieselbe Frage lag vor bezüglich anderer salzartiger Verbindungen, die durch das Zutreten von Ammoniak zu einem Metallsalz oder weitere Umwandlung der so sich bildenden Producte entstehen und sich so verhalten wie einfachere Salze, in welchen an der Stelle eines Metalles ein aus Metall, den Elementen des Ammoniaks und selbst noch Anderem zusammengesetzter Körper steht. Derartige Verbindungen waren damals namentlich als von dem Platin sich ableitend bekannt. (Ueber die Entdeckung der verschiedenen, das Platin begleitenden Metalle wurde S. 213 berichtet, und ich kann hier nicht noch einmal darauf zurückkommen, noch Osann's 1826 bis 1829 über Platinerze und darin enthaltene Metalle gemachte Mittheilungen und C. Claus' 1844 bis 1863 veröffentlichte Forschungen über diese Metalle und deren Verbindungen besprechen, noch die zahlreichen anderen hierauf bezüglichen Arbeiten namhaft machen.) Für die Erkenntniß jener Platinverbindungen gab, was Magnus 1828 über die Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür fand, den Ausgangspunkt ab; daran schlossen sich die 1838 durch Gros, 1840 und ausführlich 1844 durch Reiset, 1844 und

in den folgenden Jahren durch Peyrone, 1847 durch Raewsky, 1850 durch Gerhardt veröffentlichten Untersuchungen an. Die meisten unter den Namen dieser Forscher lassen der Reihen nach ihnen bezeichneter Salze gedenken, und die einfache Zusammenstellung der Namen genügt, an die Mannichfaltigkeit der bei diesen Untersuchungen entdeckten Verbindungen zu erinnern. — Die Deutung der Constitution solcher Verbindungen wurde in sehr verschiedener Weise versucht. Berzelius betrachtete 1841 (vgl. S. 620 f.) solche Körper als Salze des Ammoniaks bez.-w. des Ammoniums, mit welchem in ihnen Metall und Anderes, auch die Elemente von Ammoniak selbst, unabscheidbar als Paarling vereinigt sei. Schon vorher hatte indessen Graham die Ansicht dargelegt, die aus 1 Aeq. Kupferchlorid und 1 Aeq. Ammoniak entstehende Verbindung sei als das Chlorid des Cuprammoniums aufzufassen: eines Ammoniums, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Kupfer vertreten sei; und in anderen ammoniakalischen Kupferverbindungen nahm er gleichfalls dieses Cuprammonium, in ammoniakalischen Verbindungen des Quecksilbers ein in entsprechender Weise Quecksilber an der Stelle von Wasserstoff enthaltendes Ammonium als Bestandtheil an. Diese Ansicht wurde zunächst wenig beachtet, auch für die den Charakter von Salzen mit complicirt zusammengesetztem basischem Bestandtheil so bestimmt zeigenden Platinverbindungen nicht in Anwendung gebracht, bezüglich deren Constitution übrigens noch andere Vorstellungen geäußert wurden, auf die, als weniger allgemein angenommen und später in den Vordergrund Getretenes nicht vorbereitend, ich hier nicht weiter eingehen kann. Eine solche Ansicht erwuchs aber später wieder dem Nachweis, daß in dem Ammoniak und in dem Ammonium Wasserstoff durch Anderes unter Fortdauer des Verbindungsvermögens der ersteren Körper vertreten sein kann. Darüber, wie dieser Nachweis durch die Untersuchungen von Wurtz und von Hofmann 1849 und in den nächstfolgenden Jahren erbracht wurde, habe ich später zu berichten. Gerhardt betrachtete 1850 die s. g. Platinbasen als aus 1 oder 2 Aeq. Ammoniak durch das Ein-

treten von Platin (mit verschiedenem Aequivalentgewicht in verschiedenen Reihen von Salzen) an die Stelle von Wasserstoff hervorgehend. Hofmann legte 1851 in umfassenderer Weise dar, wie der basische Bestandtheil der hier in Rede stehenden Platinverbindungen als metallhaltiges Ammonium aufgefaßt werden könne, wie die Annahme eines solchen Ammoniums noch in anderen s. g. ammoniakalischen Metallverbindungen diese in einfacher Weise erfassen lasse und die Auffassung auch solcher hierher gehöriger Körper, welche 2 oder noch mehr Aeq. Stickstoff enthalten, unter diesem Gesichtspunkte bei der Voraussetzung möglich sei, daß das Ammonium selbst Wasserstoff in dem Ammonium vertreten könne. Ich brauche nicht noch besonders zu erörtern, von welcher Tragweite diese Vorstellungsweise für die Formulirung der Salze der Platinbasen nicht nur und der von 1852 an untersuchten entsprechenden Verbindungen, welche dem Platin nahe stehende Metalle bilden können, sondern auch für die der s. g. ammoniakalischen Kobaltbasen und ihrer Salze und für die der ammoniakalischen Metallverbindungen überhaupt geworden ist; in etwas verschiedener Art, was einzelne Reihen hierher gehöriger Körper angeht, aber unter Festhalten an demselben Grundgedanken wurde diese Vorstellungsweise in der hier zu betrachtenden Zeit von Mehreren — so namentlich von Weltzien 1856 — durchgeführt und gegen widersprechende Ansichten — so z. B. die von C. Claus 1854 und 1856 vorgebrachte, Berzelius' (vgl. S. 658) Paarlings-Theorie gewissermaßen umdrehende, nach welcher in s. g. ammoniakalischen Metallbasen passives Ammoniak mit als Base wirksamem Metalloxyd vereinigt wäre — vertreten.

Wenn ich in dem Vorstehenden viele Arbeiten über wichtige Gegenstände aus dem Bereiche der unorganischen Chemie, viele und selbst bedeutende hierher gehörige Untersuchungen nicht ausdrücklich in Erinnerung gebracht habe, so wird solche Mangelhaftigkeit in noch höherem Grade für das Nachstehende zu rügen sein, wo ich Einiges, was auf das Vorschreiten in der Erkenntniß

organischer Verbindungen Bezug hat, übersichtlich zusammenzustellen versuche.

Welche Verbindungen als organische zu bezeichnen seien, was bezüglich der Zusammensetzung oder der Bildungsweise diese Verbindungen von anderen, von den unorganischen unterscheide: mehrfach hatte ich schon in dem Abschnitt über die Entwickelung der organischen Chemie bis gegen 1840 — so namentlich S. 519 ff., 533 ff., 544 ff. — früherer Ansichten hierüber zu gedenken, und auch bereits (vgl. S. 527) Dessen, was die vorher aufgerichtete und lange beibehaltene Scheidewand zwischen solchen organischen Substanzen, die dem Pflanzenreiche, und solchen, die dem Thierreich angehörig seien, fallen ließ. Auf das da Dargelegte ist hier nicht noch einmal zurückzukommen, aber an Einzelnes aus Dem, dessen ausführlichere Besprechung vorausgegangen ist, habe ich einiges Diesem zur Vervollständigung Dienende anzuknüpfen.

In einer eigenthümlichen, im Allgemeinen nur durch die Lebenskraft und nicht durch chemische Kunst hervorzubringenden Weise der Vereinigung elementarer Atome zu organischen Verbindungen glaubten Viele, Berzelius voran, das für die letzteren Charakteristische zunächst nach der Einführung der atomistischen Theorie in unsere Wissenschaft sehen zu sollen. Dann trat unter den verschiedenen auf die Constitution dieser Verbindungen bezüglichen Vorstellungen namentlich die in den Vordergrund, daß in den organischen Substanzen Atomgruppen, s. g. zusammengesetzte Radicale, in ähnlicher Weise enthalten seien, wie elementare Atome, unzerlegbare Radicale, in den unorganischen. Als in die Zusammensetzung der organischen Substanzen eingehend war frühe der Kohlenstoff erkannt; ich habe S. 520 noch einmal daran zu erinnern gehabt, daß schon Stahl's Betrachtung eines Gehaltes an Phlogiston als etwas für solche Substanzen Nothwendigen auf einen Kohlenstoffgehalt gedeutet werden könne, und S. 521 war anzugeben, in welcher Weise Lavoisier von dem Kohlenstoff als einem in derartigen Substanzen enthaltenen Elemente sprach. Da wurde auch der

Wasserstoff als ein in die Zusammensetzung der vegetabilischen und der animalischen Substanzen eingehendes Element genannt, und die Ansicht, daß auch er für die Bildung solcher Substanzen nothwendig sei, erhielt sich lange; noch 1837 gab ihr Berzelius in seinem Lehrbuch der Chemie Ausdruck: Kohlenstoff und Wasserstoff seien Bestandtheile aller organischer Körper. Wenn in späterer Zeit das Vorhandensein des Kohlenstoffs in allen organischen Körpern nicht immer besonders hervorgehoben wurde, so war es doch wie Selbstverständliches oder allgemein Bekanntes vorausgesetzt; so z. B. wo Liebig (vgl. S. 576) die organische Chemie als die Chemie der zusammengesetzten Radicale hinstellte, ohne hinzuzufügen: der kohlenstoffhaltigen, war doch aus dem unmittelbar Folgenden zu entnehmen, daß die hier in Betracht kommenden Körper kohlenstoffhaltige seien. Aber keineswegs wurden alle Verbindungen des Kohlenstoffs den organischen zugerechnet; diejenigen, in welchen neben Kohlenstoff nur noch Ein anderes Element enthalten ist, und diejenigen, deren Verhalten die Annahme binärer Zusammensetzung als eine unabweisbare erscheinen ließ, wurden der unorganischen Chemie zu einer Zeit zugetheilt, in welcher man (vgl. S. 533 und S. 545) für die Producte der organischen Natur Zusammensetzung aus mindestens drei Elementen und solche Zusammenfügung dieser, daß sie nicht zu zwei näheren Bestandtheilen geordnet seien, annahm. Da wurden also z. B. (für einzelne solche Körper war Dessen schon wiederholt zu gedenken) die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff, die länger bekannten einfacheren Kohlenwasserstoffe, das Cyan und die Verbindungen desselben u. a. als unorganische Körper betrachtet. Später ließ man einzelne Kohlenstoffverbindungen, auch wenn nur noch Ein anderes Element als mit dem Kohlenstoff in ihnen vereinigt nachgewiesen wurde, (z. B. gewisse ätherische Oele; vgl. S. 545 f.) doch da, wo man sie nach ihrer Bildungsweise hingestellt hatte: in der organischen Chemie; während andere solche Verbindungen (z. B. die wasserfrei gedachte Oxalsäure und damit auch das Hydrat und die Salze derselben) auf Grund des-

selben Nachweises (vgl. S. 545) aus der organischen Chemie heraus und in die unorganische zu nehmen von einigen Chemikern als das Richtigere angesehen wurde, dem Urtheil anderer entgegen, die auch hier ein Belassen nur in Organismen oder aus anerkannt organischen Substanzen sich bildender Körper in der organischen Chemie für das Angemessene hielten. Dabei erkannten die Ersteren doch an, daß in ihrer Classification zu den unorganischen gerechnete Verbindungen nach ihrem Verhalten den organischen näher stehen, und eine sichere Unterscheidung oder auch nur conventionelle Uebereinstimmung in Beziehung darauf, welche Körper der einen und welche der anderen von den beiden großen Abtheilungen der Chemie zuzuweisen seien, war gegen die Mitte unseres Jahrhunderts noch nicht gewonnen.

Eine der jetzt angenommenen Grundlage für die Abgrenzung der organischen Chemie entsprechende Auffassung wurde doch schon in der so eben angedeuteten Zeit vorgebracht. Gerhardt meinte 1844 in seinem Grundriß der organischen Chemie: da alle organische Verbindungen ohne Ausnahme Kohlenstoff enthalten, so könne man die organische Chemie die Chemie des Kohlenstoffs nennen, und 1848 in seiner Einleitung in das Studium der Chemie: der Kohlenstoff bilde eine sehr große Zahl von Verbindungen, die unter der gemeinsamen Bezeichnung der organischen Substanzen bekannt seien. Der in solcher Weise der organischen Chemie zuerkannte Umfang schien indessen damals den Meisten ein allzu großer zu sein. L. Gmelin hob 1847, als er die Veröffentlichung seines Handbuches der organischen Chemie begann, gleichfalls hervor, daß der Kohlenstoff das einzige wesentliche, weil nie fehlende Element in den organischen Substanzen sei, und in so fern könne man diese schlechthin definiren als die Verbindungen des Kohlenstoffs; aber das Atomgewicht des letzteren Elementes noch 6mal so groß setzend als das des Wasserstoffs hatte er auch als diese Substanzen auszeichnend zu betonen, daß die kleinsten Theilchen derselben alle zwei oder mehr Atome Kohlenstoff enthalten, und organische

Verbindungen seien also alle einfache (d. h. nicht aus anderen Verbindungen zusammensetzbare) Verbindungen, welche mehr als 1 At. Kohlenstoff enthalten. Wie es zur Anerkennung kam, daß das Atomgewicht des Kohlenstoffs doppelt so groß zu setzen sei, als es hier noch angenommen war, habe ich in dem folgenden Abschnitte darzulegen; damit wurde auch die Scheidewand hinfällig, welche Gmelin noch zwischen unorganischen und organischen kohlenstoffhaltigen Körpern aufrecht halten zu sollen geglaubt hatte.

Schon vorher war ein anderes Merkmal als unzulässig erkannt worden, auf welches behufs der Unterscheidung dieser beiden Classen von Verbindungen in früherer Zeit großes Gewicht gelegt gewesen war: daß im Allgemeinen die als organische zu bezeichnenden Verbindungen unter dem Einflusse der Lebenskraft in Organismen gebildet werden und nur die unorganischen aus den Elementen oder aus unorganischen Substanzen künstlich zusammengesetzt werden können. Was hierauf Bezügliches auch wieder schon von Stahl angedeutet war, was dann in der Richtung, die Demarcationslinie zwischen den beiden großen Abtheilungen der Chemie zu ziehen, von Berzelius und Anderen ausgesprochen wurde, war bereits wiederholt, so S. 520, 533, 546, in Erinnerung zu bringen, und S. 546 auch, welche Aussicht auf künstliche Hervorbringung solcher Substanzen, die bis dahin als nur bei dem Lebensprocesse sich bildende angesehen waren, durch Wöhler's Darstellung des Harnstoffs aus Cyansäure und Ammoniak 1828 eröffnet wurde. Zu der schon durch Scheele gewonnenen Erkenntniß der Bildung einer solchen Verbindung, die wir jetzt als eine des Cyans bezeichnen, aus Salmiak, Kohle und kohlensaurem Kali in hoher Temperatur hatte Clouet 1791 die der Bildung einer derartigen Verbindung aus freiem Ammoniak und Kohle gefügt, und die Möglichkeit, eine Cyanverbindung aus unorganischen Körpern entstehen zu lassen, schien zu der Zeit von Wöhler's Entdeckung Vielen auch dafür zu sprechen, daß das Cyan zu den unorganischen

Körpern zu rechnen sei (daß selbst freier Stickstoff unter gewissen Umständen zu Cyan umgewandelt werden könne, gab Desfosses 1828 an, zeigte Fownes 1841 und setzten Bunsen und Playfair 1845 und unter Wöhler's Leitung 1851 angestellte Versuche außer Zweifel). Bald nach dieser Entdeckung wurde auch die Bildung von Ameisensäure aus einer Cyanverbindung aufgefunden: nachdem Döbereiner schon 1819 die Zersetzung des ameisensauren Ammoniaks zu Blausäure und Wasser beobachtet hatte,* lehrten Pelouze 1831 und Geiger 1832 die Bildung von Ameisensäure und Ammoniak aus Blausäure und Wasser kennen.

Aber andere Beispiele künstlicher Darstellung organischer Verbindungen von den Elementen derselben aus wurden auch noch bekannt: gleichfalls unzweifelhaft organischer und dabei besser charakterisirter, als die bei der Entwickelung von Wasserstoffgas mittelst kohlehaltigen Eisens das Gas verunreinigende Substanz oder die (nach Berzelius' Wahrnehmung 1810) bei der Einwirkung von Säuren auf Gußeisen zum Vorschein kommende moderartige Materie oder einige andere Körper, die als wohl zu den organischen gehörende man schon früher aus Elementen oder doch aus unorganischen Substanzen hervorgebracht hatte. Wie wichtig waren auch in dieser Beziehung die von Kolbe 1845 veröffentlichten Untersuchungen über die Verbindungen, welche aus den Producten der Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff zu erhalten sind, wo die Möglichkeit nachgewiesen wurde, von dem Schwefelkohlenstoff ausgehend einerseits zu der damals als Methylunterschwefelsäure benannten Säure (der methylschwefligen oder Sulfomethylsäure), andererseits zu der Essigsäure und was daraus noch weiter entstehen kann zu gelangen. Und wie weit gehende Resultate der Synthese organischer Substanzen wurden nachher noch erhalten, namentlich bei Berthelot's beharrlich und erfolgreich in dieser Richtung ausgeführten Untersuchungen, von welchen nur ein kleiner Theil der Zeit angehört, auf deren Betrachtung ich mich hier zu beschränken habe: die Umwandlung des Kohlenoxydes

zu Ameisensäure 1855, 1856 die Gewinnung verschiedener Kohlenwasserstoffe aus ameisensaurem Salz und aus Schwefelkohlenstoff, mit dem Nachweis der Möglichkeit, aus solchen von den Elementen aus zusammengefügten Kohlenwasserstoffen durch Behandlung derselben mit eben so zusammensetzbaren Substanzen zu Alkoholen und was aus diesen entstehen kann zu gelangen, und in den folgenden Jahren die an diese Arbeiten sich anschließenden und die Ergebnisse derselben noch weiter erstreckenden Forschungen.

Mehr als diese Andeutungen darf ich hier nicht geben, wo ersichtlich zu machen wäre, wie das frühere Dogma als unhaltbar erkannt wurde, daß im Allgemeinen die Hervorbringung organischer Substanzen der lebenden Natur vorbehalten, der Aufbau solcher Substanzen aus ihren Elementen durch chemische Kunst unmöglich sei. Noch 1837 hatte Berzelius in seinem Lehrbuch im Hinblicke darauf, wie wenige solche Substanzen entstehen zu lassen die Chemie zu jener Zeit vermochte, sein Urtheil dahin abgegeben: wenn man auch in Zukunft eine größere Zahl derartiger Producte aus rein unorganischen Körpern und mit einer der der organischen entsprechenden Zusammensetzung darzustellen lernen sollte, so sei doch diese unvollständige Nachahmung der Natur immerhin allzu unbedeutend, als daß man überhaupt hoffen dürfe, organische Verbindungen künstlich hervorbringen und so, wie es für unorganische meistens möglich sei, die Analyse durch die Synthese zu bestätigen. Mit Laurent, welcher 1836 die Hülfsmittel der Chemie als wesentlich in der Richtung wirkend ansah, daß durch sie im Gegensatze zu dem von der Natur in den Pflanzen Bewirkten die Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Verbindungen (so wurden auch von ihm noch die organischen charakterisirt; vgl. S. 661) zu immer einfacheren Verbindungen umgeändert werden, — mit Laurent in Uebereinstimmung äußerte sich auch Gerhardt 1842, daß die Chemie zerlegend, durch Analyse, und nur die Lebenskraft durch Synthese operire. Schon auf Grund solcher Erweiterungen des Wissens, wie die

im Vorhergehenden besprochenen waren, — und wie bedeutende haben an sie sich seitdem nach den verschiedensten Richtungen hin angeschlossen —: schon auf Grund dieser Erweiterungen des Wissens war die Auffassung aufzugeben, daß die Chemie höchstens ausnahmsweise eine und die andere organische Verbindung von den Elementen aus zusammensetzen könne, übrigens auf Umwandlungen solcher durch die Lebenskraft hervorgebrachter Verbindungen unter einander und namentlich auf die Zurückführung derselben auf einfachere angewiesen sei; die Möglichkeit der Synthese war für so viele und so wichtige organische Verbindungen nachgewiesen, daß sie mindestens für die Mehrzahl der der organischen Chemie zuzuzählenden Substanzen als wahrscheinlich anzuerkennen war.

Aber welche merkwürdige Umwandlungen organischer Substanzen unter einander lernte man auch in der hier zu betrachtenden Zeit kennen: von dem grauen Alterthume her bekannte, wie die des Weines zu einer geistigen Flüssigkeit und dieser in Essig, oder nachher, zu angebbarer Zeit nachgewiesene, wie die des Zuckers zu der im Sauerklee sich bildenden Säure (Scheele 1784, vgl. S. 80) oder die des Stärkmehls zu Zucker (G. S. C. Kirchhoff 1811), an Wichtigkeit nicht übertreffende, aber diesen bereits geläufig gewordenen und deßhalb nicht mehr als wunderbar betrachteten gegenüber zu der Zeit ihrer Entdeckung doch ein fast noch größeres Interesse bietende. So, um schon an dieser Stelle nur einige solche, oft hervorgehobene Umwandlungen namhaft zu machen, welche verhältnißmäßig frühe nach der Bildung der Ameisensäure aus der Weinsäure (Döbereiner 1822, vgl. S. 527; Derselbe gab 1832 die Darstellung der ersteren Säure aus Zucker an) und der, doch auch hier wieder in Erinnerung kommenden Ueberführung der Cyansäure in Harnstoff (Wöhler 1828, vgl. S. 663) gefunden wurden: die Umwandlung der Harnsäure zu Harnstoff und der in der Allantoisflüssigkeit der Kuh vorkommenden eigenthümlichen Substanz (Wöhler und Liebig 1837), die des in der

Weidenrinde enthaltenen Salicins zu dem flüchtigen Oele der Blüthen der Spiraea ulmaria (Piria 1838), die einer fetten Säure zu Bernsteinsäure (was Bromeis 1840 außer Zweifel setzte), die des Kartoffelfuselöles zu der in der Baldrianwurzel sich bildenden Säure (Dumas und Stas 1840), die des Zuckers zu Buttersäure (Pelouze und Gélis 1843). Viele andere, gleich merkwürdige Umwandelungen finden noch in dem Folgenden Erwähnung, wenn auch nicht für alle bis zu der hier mir gesteckten Grenze: bis zu 1858 etwa realisirte eine irgend vollständigere Uebersicht gegeben werden kann.

Ein großer Theil dieser Umwandlungen stand damit in Einklang, wie um 1840 (vgl. S. 655) gerade bezüglich der organischen Substanzen Laurent die Chemie als complicirtere Verbindungen zu einfacheren abändernd, Gerhardt im Gegensatze zu der synthetischen Wirkungsweise der Lebenskraft die der Chemie als die analytische hingestellt hatte. Ihrer alten Bezeichnung als Scheidekunst entsprach die Chemie in den zahlreichen Fällen, wo sie eine organische Substanz spaltete und, was da als ein Theil des in der ursprünglichen Verbindung Enthaltenen von Anderem getrennt wurde, wiederum in der Form einer organischen Verbindung zur Ausscheidung kommen ließ. — Dahin gehörte z. B. die Hervorbringung des Alkohols aus Zucker bei der geistigen Gährung, in Beziehung auf welche der früher schon (vgl. S. 524 f. u. 544) erlangten Erkenntniß des Vorganges jetzt namentlich Bestrebungen sich anschlossen, über die Wirkungsweise der Hefe eine genauere Einsicht zu gewinnen; was 1837 Cagniard de la Tour, Kützing, Schwann darüber feststellten, daß die Hefe ein pflanzlicher Organismus sei, wie der Letztere namentlich die Gährung einer Flüssigkeit mit der Entwickelung von Organismen in ihr in Zusammenhang brachte, wie Liebig 1839 die Gährung nicht als direct durch die Entwickelung von Organismen bedingt, sondern als einen speciellen Fall der Uebertragung der chemischen Bewegung von einem in Zersetzung begriffenen Körper auf einen bis dahin noch unzersetzten auffaßte, wie Pasteur von

1858 an die entgegenstehende Ansicht vertrat und außerdem die neben Kohlensäure und Alkohol bei der Gährung des Zuckers sich bildenden Substanzen vollständiger kennen lehrte (in der Auffindung der Bernsteinsäure unter diesen Producten war ihm C. Schmidt bereits 1847 vorausgegangen), — Dessen zu erwähnen ist doch nur in ungenügender Weise ganz wenige, wenn auch wohl hauptsächliche Momente der Erinnerung daran hervorheben, wie mannichfaltige Erklärungen der geistigen Gährung aufgestellt und bis in die letztverflossenen Jahre discutirt, wie zahlreiche Arbeiten über die Gährung und die Fäulniß überhaupt in der uns näher stehenden Zeit ausgeführt worden sind. — Dahin gehörte die Hervorbringung der Substanzen, welche aus der Verseifung von Fetten resultiren: bei dem Proceß, welchen Chevreul's classische Arbeiten klar werden ließen, auf die in der vorausgegangenen Betrachtung der Ausbildung der organischen Chemie im Allgemeinen bis gegen 1840 hin bereits (S. 541) Bezug zu nehmen unumgänglich war. — Dahin gehörte die Hervorbringung organischer Verbindungen aus Körpern, welche neben den ersteren eine zuckerartige Substanz bei passend bewirkter Spaltung zum Vorscheine kommen lassen (unter der Bezeichnung der Glucosamide faßte Laurent 1852 diese jetzt gewöhnlich als Glucoside benannten Körper zusammen). Als das erste Beispiel einer unter Ausscheidung von Zucker zerfallenden Verbindung wies 1837 Wöhler und Liebig's Untersuchung das (1830 durch Robiquet und Boutron-Charlard entdeckte) Amygdalin nach. Dann kam 1838 Piria's erste Arbeit über das (1830 von Leroux entdeckte, zunächst namentlich von Braconnot untersuchte) Salicin und die Umwandlungsproducte desselben, und die nun besonders von Liebig hervorgehobene Betrachtung des ersteren Körpers als eines der Spaltung zu Zucker und einer anderen organischen Substanz fähigen fand ihre Bestätigung, zugleich mit der Berichtigung der für die da in Betracht kommenden Verbindungen anzunehmenden Zusammensetzungsverhältnisse und der genaueren Erforschung der Metamorphosen des Salicins, durch Piria's

1843 und 1845 veröffentlichte Arbeiten. Und auch noch im Jahre 1838 wurde die immer noch kleine Gruppe solcher Körper durch Stas' Untersuchung des (1835 von de Koninck entdeckten) Phlorizins etwas vergrößert. Dann aber mehrte sich die Anzahl bekannter derartiger Körper rasch, und von einer weiteren Verfolgung muß ich hier abstehen, wie bis zu Piria's 1852 und 1855 bekannt gewordenen Arbeiten über das (von Braconnot 1830 aufgefundene) Populin und weiterhin der oder jener Körper als eine zu Zucker und einer anderen organischen Substanz spaltbare Verbindung nachgewiesen wurde; habe ich doch ohnehin in dem Vorhergehenden der Versuchung zur Erinnerung an Einzelheiten mehr nachgegeben, als für diese Uebersicht zulässig ist.

Was in der Erkenntniß solcher Umwandlungen geleistet wurde, wie die so eben dem Gedächtniß zurückgerufenen waren: es entsprach der Auffassung, daß die chemische Kunst wesentlich den Uebergang complicirterer Verbindungen in einfachere zu bewirken vermöge. Organische Substanzen konnte man durch solche Kunst zersetzen zu Körpern, die den unorganischen zugezählt wurden: durch hohe Temperatur z. B., durch Verbrennung, oder durch die Behandlung mit kräftigen Agentien wie bei der S. 543 erwähnten Zersetzung der Oxalsäure, der Ameisensäure mittelst Schwefelsäure; oder man konnte organische Substanzen künstlich zu Anderem werden lassen in der Art, daß die Abänderungsproducte wiederum aber einfachere organische Substanzen waren — die Bemessung der relativen Einfachheit richtete sich schon frühe danach, wie viele Kohlenstoffatome man als in einem kleinsten Theilchen der Substanz enthalten anzunehmen habe —, oder so, daß neben solchen einfacheren organischen Substanzen Körper auftraten, die wie auch etwa frei werdende unzerlegbare zu den unorganischen gerechnet wurden: so z. B. bei zahlreichen Oxydationen mittelst Salpetersäure oder der Behandlung vieler organischer Verbindungen mit Kalihydrat in der Hitze (wie häufig auch hier Oxalsäure als Einwirkungsproduct entsteht, lehrte Gay-Lussac 1829 kennen),

oder bei der trockenen Destillation organischer Verbindung überhaupt, namentlich auch bei der von Salzen organischer Säuren (darüber, wie lange man das Aceton als eine im oben angegebenen Sinne im Vergleiche zu der Essigsäure einfachere Verbindung betrachtete, habe ich in dem folgenden Abschnitte zu berichten) und bei ähnlichen Processen, oder bei der Einwirkung Wasser zum Austreten bringender Agentien (auch darüber, wie lange der Aether als einfach in solcher Weise aus dem Alkohol sich ausscheidend angesehen wurde, werde ich in dem folgenden Abschnitte zu berichten haben) u. A. — Aber ich will nicht weiter gehen in der Aufzählung verschiedener Reactionen und der Hinweisung auf die früheren Ansichten über die Beziehungen zwischen einzelnen Körpern, um ersehen zu lassen, in wie zahlreichen und mannigfaltigen Fällen die Abänderung complicirterer organischer Verbindungen zu einfacheren als das von der Chemie zu Leistende dastand oder aufgefaßt wurde; und was die Vorstellung betrifft, daß in umgekehrter Richtung zu wirken der Lebenskraft vorbehalten sei, will ich auch zu dem S. 665 Angeführten hier nur noch Eines hinzufügen. Liebig unterschied 1839 für die Verbindungen der organischen Chemie zweierlei sich entgegengesetzte Arten von Erscheinungen: die Entstehung von neuen Körpern durch Umsetzung der Elemente mehrerer Atome einfacherer Verbindungen und Vereinigung zu einem Atom einer höheren Ordnung — Das drücke, bemerkte dazu Berzelius 1840, mit wenigen Worten aus, was bei den Processen in der lebenden Natur vorgehe —, und das Zerfallen zusammengesetzter Atome einer höheren Ordnung in zwei oder mehrere minder complexe Atome einer niederen Ordnung, in Folge einer Aufhebung des Gleichgewichtes in der Anziehung ihrer Elemente, wo die Störung dieses Gleichgewichtes veranlaßt werden könne durch Wärme oder durch die Einwirkung eines anderen Körpers in Folge der von ihm ausgeübten Verwandtschaft oder durch den Einfluß eines in einer Metamorphose begriffenen Körpers.

Außer derartigen künstlichen Umwandlungen organischer

Verbindungen unter einander: daß aus complicirter zusammengesetzten einfachere entstehen, waren jedoch auch mannigfaltige solche bekannt, bei welchen mindestens die Anzahl der in einem kleinsten Theilchen der resultirenden Verbindung anzunehmenden Kohlenstoffatome noch die nämliche ist wie bei der ursprünglichen, und dazu wurden bald zunehmend solche erkannt, bei welchen sogar diese Anzahl eine größere wird.

Unter den Umwandlungen einer organischen Substanz in eine andere, in deren kleinsten Theilchen dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten sei wie für die erstere, entsprechen die am Frühesten etwas genauer untersuchten gleichfalls der Ansicht, daß die Kunst eine Abänderung nach dem Einfacheren hin bewirke. Für Diejenigen, welche in dem Alkohol und in der Essigsäure gleich viele Kohlenstoffatome annahmen, war die letztere Verbindung, als s. g. wasserfreie betrachtet, eine einfachere: eine kleinere Zahl elementarer Atome in ihrem kleinsten Theilchen einschließende, als die erstere (vollends dann, wenn man die Berzelius'schen Atomgewichte, H : O = 0,5 : 8, anerkannte), und in demselben Sinne war bei Annahme von gleich viel Kohlenstoffatomen in dem Alkohol und in dem Aether der letztere als die einfachere Verbindung anzusehen. Daß bei solchen Umwandlungen sich andere elementare Atome als die des Kohlenstoffs, die im Wasser enthaltenen z. B., von der ursprünglichen Verbindung abscheiden, war eine für viele Fälle wahrscheinlich dünkende Vermuthung (vor besserer Erkenntniß der Zusammensetzung der betreffenden Substanzen wurde z. B. auch vermuthet, die Umwandlung des Stärkmehls durch verdünnte Schwefelsäure zu einer gummiartigen Substanz und zu Zucker beruhe auf Wasserentziehung); und daß dabei auch gewisse elementare Atome, z. B. des Sauerstoffs, zutreten können, stand außer Zweifel. Doch konnten die in solcher Weise aus organischen Verbindungen sich bildenden organischen Substanzen als im Vergleiche zu den ersteren einfachere auch in dem Sinne betrachtet werden, daß sie den unorganischen näher stehen: sie wie diese unfähig seien, künstlich wieder in die ersteren Verbind-

ungen übergeführt zu werden; aus der Essigsäure, dem einmal ausgeschiedenen Aether vermochte man z. B. nicht wieder Alkohol entstehen zu lassen.

Was die einzelnen Reactionen angeht, durch welche man zunächst organische Verbindungen zu solchen, für deren kleinste Theilchen der nämliche Gehalt an Kohlenstoffatomen anzunehmen war wie für die der ersteren, umwandeln konnte, so muß ich darauf verzichten, eine irgend vollständigere Zusammenstellung zu geben. Ausscheidung der Elemente des Wassers in dem Verhältnisse, wie sie dieses bilden (was namentlich frühe für die schon oft, u. a. S. 531 besprochene Ueberführung des Alkohols in Aether als statthabend angesehen wurde), Entziehung eines Elementes (z. B. von Wasserstoff bei der Ueberführung des Alkohols in Aldehyd, wie Liebig 1835 nachwies), Zutreten eines Elementes (des Sauerstoffs z. B. bei dem Uebergang des Aldehyds in Essigsäure, oder des Chlors zu dem ölbildenden Gas bei der länger schon bekannten Bildung einer öligen Flüssigkeit aus diesem), oder das gleichzeitige Statthaben mehrerer solcher Vorgänge: Das mögen wohl einige wichtigere unter den Reactionen sein, deren für eine solche Zusammenstellung hier zu gedenken wäre.

Aber was Alles von Kenntnissen bezüglich solcher Umwandlungsprocesse kam dann noch den zunächsterworbenen hinzu! Von 1834 an wurden die auf Substitution, namentlich des Chlors und ähnlicher Elemente an die Stelle von Wasserstoff beruhenden Umwandlungen erforscht; wie Dumas und Laurent nach dieser Richtung in der Erweiterung unseres Wissens voranschritten, welche Arbeiten Anderer außer denen der erstgenannten Chemiker als vorzugsweise zur Begründung der neuen Lehre beitragend von Bedeutung waren und welchen Widerspruch diese erfuhr, habe ich S. 603 ff. besprochen und an dieser Stelle nicht noch einmal darauf einzugehen. Erwähnt wurde auch schon S. 622, daß Melsens 1842 die Bekanntschaft mit dem sog. Rückwärts-Substituiren: Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, einleitete; der da gemachten Wahrnehmung, daß Ka-

lium bei Anwesenheit von Wasser in dieser Richtung wirken kann, fügte Kolbe 1845 die hinzu, daß auch der durch Electrolyse des Wassers aus diesem auszuscheidende Wasserstoff solche Wirkung hervorbringen kann, und dann mehrte sich die Kenntniß der Verfahren zum Rückwärts-Substituiren, namentlich 1857, wo Berthelot die Resultate der von ihm hierüber angestellten Versuche veröffentlichte. — Gleichfalls in dem Jahre 1834 brachte Mitscherlich zur Beachtung, daß die Schwefelsäure und die Salpetersäure mit organischen Substanzen unter Ausscheidung von Wasser eigenthümliche Verbindungen bilden können, in welchen diese Säuren nicht mehr so wie in Salzen derselben die sie auszeichnenden und ihre Ausscheidung ermöglichenden Eigenschaften besitzen. Einige solche, aus der Einwirkung der genannten Säuren auf organische Körper resultirende Verbindungen waren allerdings schon vorher bekannt gewesen: die aus Weingeist und Schwefelsäure entstehende, jetzt als Aethylschwefelsäure bezeichnete, die aus Indigo, Seide u. A. bei Behandlung mit Salpetersäure entstehende, jetzt als Pikrinsäure bezeichnete z. B., und sie waren auch schon als aus organischer Substanz und der zu ihrer Darstellung angewendeten Säure oder einer niedrigeren Oxydationsstufe des in dieser Säure enthaltenen unzerlegbaren Radicals bestehend betrachtet worden. Größere Aufmerksamkeit wurde jedoch von 1834 an den Verbindungen zugewendet, deren Atome, wie Mitscherlich da darlegte, ganz besonderer Art seien: Verbindungen, welche — wie z. B. die aus Benzol und Sauerstoffsäuren sich bildenden — aus zwei Substanzen unter Austreten von Wasser mit so inniger Vereinigung entstehen, daß die Wiederausscheidung der zu ihnen zusammengetretenen Substanzen nur selten gelinge; das Sulfobenzid und das Nitrobenzol, die Sulfobenzolsäure und die Sulfobenzoësäure (wo die früheren Benennungen später anderen gewichen sind, gebrauche ich hier die letzteren) wurden u. a. als Beispiele solcher Verbindungen namhaft gemacht, übrigens über mittelst Schwefelsäure oder Salpetersäure hervorzubringende derartige Körper hinaus für viele andere

vermuthungsweise ausgesprochen, daß auch sie zu derselben Classe von Verbindungen gehören können. Die Betrachtungsweise, welche hier vorgebracht wurde, erwies sich nach zwei Seiten hin als eine wichtige: was die mittelst Schwefelsäure unter Eingehen eines Theiles von ihr in das Product darzustellenden Körper angeht, für die Lehre von den gepaarten Verbindungen (ich hatte bereits S. 613 und 620 darauf hinzudeuten, und in dem folgenden Abschnitte werde ich darauf zurückzukommen haben), und was die mittelst Salpetersäure in entsprechender Weise hervorzubringenden Körper betrifft, für die Lehre, daß die später als Nitrogruppe bezeichnete Atomgruppe so wie Chlor u. a. Wasserstoff substituiren können; letztere Auffassung wurde von 1839 an zunächst durch Dumas und durch Gerhardt vertreten. Und der Angabe, wie auch nach dieser Seite hin die Erkenntniß der Umwandlung einer organischen Substanz in eine andere organische Verbindung durch Substitution erweitert wurde, habe ich hier noch die hinzuzufügen, daß die Ueberführung der in Verbindungen enthaltenen Nitrogruppe in die Amidogruppe durch die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande, zunächst unter Anwendung von Schwefelwasserstoff, durch Zinin 1842 kennen gelehret wurde.

In erheblichster Weise erweiterte sich auch sonst noch die Bekanntschaft mit Vorgängen, bei welchen durch Zuführung von Anderem organische Verbindungen zu solchen mit gleichbleibender Anzahl der in einem kleinsten Theilchen enthaltenen Kohlenstoffatome umgewandelt werden: unter Bildung von Substanzen, die nach dem Gehalte an elementaren Atomen in einem solchen Theilchen im Vergleiche zu den ursprünglichen complicirtere sind, und im Widerspruche mit der früher gehegten Vorstellung, daß die Kunst des Chemikers organische Körper nur zu einfacheren abzuändern vermöge. An bemerkenswerthe directe Additionen von Wasserstoff zu erinnern, dürfte die Zeit, über welche hier zu berichten ist, zwar noch wenig Veranlassung bieten. Döbereiner und Chevreul hatten allerdings schon von 1817 an

das Indigweiß als aus dem Indigblau durch Zutreten von Wasserstoff entstehend betrachtet, aber controvers blieb lange, ob nicht der schon vorher ausgesprochenen Ansicht gemäß das Indigblau richtiger als aus der Vereinigung des Indigweiß mit Sauerstoff hervorgehend anzusehen sei; Wöhler und Liebig hatten 1838 die wechselseitige Umwandlung des Alloxans und des Alloxantins als auf einem Zutreten von Wasserstoff zu dem ersteren bez.=w. einer Wegnahme von Wasserstoff aus dem letzteren beruhend gedeutet. Ein entschiedeneres Resultat in der Richtung, eine organische Substanz in eine andere nur durch Mehrgehalt an Wasserstoff im kleinsten Theilchen von der ersteren sich unterscheidende umzuwandeln, erzielte jedoch Cannizzaro 1853 in der Entdeckung, daß aus Bittermandelöl durch Behandlung desselben mit weingeistiger Kalilösung der Benzylalkohol gebildet wird, und nach demselben oder einem ähnlichen Verfahren wurden nun andere Aldehyde (zunächst durch Kraut 1854 das Cuminol) in entsprechende Alkohole übergeführt. Solche einfachste Additionen von Wasserstoff, wie sie bei Einwirkung desselben im Entstehungszustand auf organische Substanzen statthaben können, wurden mit Sicherheit wohl erst nach der Zeit nachgewiesen, über welche die Berichterstattung sich hier zu erstrecken hat (die Ueberführungen des Aethylenoxyds und des Aldehyds in Weingeist durch Wurtz, anderer Aldehyde und des Acetons in Alkohole durch Friedel 1862).

Aber anderer schon in jener Zeit erkannter Zufügungen von elementaren Atomen und von Atomgruppen zu organischen Verbindungen ist zu gedenken. Nach der Anerkennung des ölbildenden Gases als einer zu diesen Verbindungen zu rechnenden Substanz gehörte das schon lange bekannte Product der Vereinigung desselben mit Chlor dahin, und dieses Product wurde später wiederum der Ausgangspunkt für die Gewinnung eines noch complicirter zusammengesetzten Körpers: des Glycols (ich habe auf diese Entdeckung in dem folgenden Abschnitte zurückzukommen). Die (schon 1825 und 1826 von Faraday und

Hennell angegebene) Verbindbarkeit desselben Gases mit Schwefelsäure zu Aethylschwefelsäure wurde 1855 durch Berthelot erwiesen, und damit war jetzt erkannt, daß ein aus einem Alkohol durch Entziehung der Elemente des Wassers zu erhaltender Kohlenwasserstoff sich wieder in jenen Alkohol überführen läßt; 1856 zeigte derselbe Forscher, daß solche Kohlenwasserstoffe sich mit Wasserstoffsäuren zu Aethern der entsprechenden Alkohole vereinigen und sich auch auf diesem Wege zu den letzteren umwandeln lassen. Zuführung der Elemente des Wassers in dem Verhältnisse, nach welchem sie in diesem enthalten sind, zu der Substanz, von welcher ausgegangen war, bedingte hier die Entstehung des Endproductes; solche Zuführung von Wasser war schon früher manchmal bewirkt worden, ohne daß man sie immer — so lange die Zusammensetzung der in Betracht kommenden Substanzen für den möglichst wasserfreien Zustand derselben noch nicht richtig festgestellt war — als solche gedeutet hätte (Wöhler und Liebig waren z. B. 1838 der Ansicht, das Alloxan gehe unter Verlust von Wasser in s. g. wasserfreie Alloxansäure über), manchmal aber auch bereits als solche erkannt (daß das Terpentinöl die Elemente des Wassers zur Bildung neuer Verbindungen aufnehmen kann, war z. B. durch Dumas und Peligot 1834, dann durch Wiggers 1846 u. A. nachgewiesen).

Auf indirecter Zuführung von Sauerstoff beruhte die 1857 gleichfalls von Berthelot zur Kenntniß der Chemiker gebrachte Umwandlung des Sumpfgases zu Methylalkohol nach vorgängiger Abänderung des ersteren zu Methylchlorür. Indirecte Zuführung von Sauerstoff zu einer organischen Substanz wurde auch noch in anderen Fällen bewirkt durch Darstellung eines, Chlor oder ein ähnliches Element enthaltenden Substitutions-Derivates und Eintretenlassen der s. g. Hydroxyl-Gruppe an die Stelle des substituirenden Elementes (was R. Hoffmann 1857 bezüglich dieser Veränderung der Monochloressigsäure zu Glycolsäure wahrgenommen hatte, wurde 1858 durch Kekulé festgestellt, von Perkin und Duppa

auch für die Bromessigsäure beobachtet; von den zunächst in solcher Weise hervorgebrachten Umwandlungen erwähne ich hier nur der den letztgenannten Chemikern 1860 gelungenen der Bernsteinsäure zu Weinsäure und der in demselben Jahre durch Kekulé ausgeführten der ersteren Säure zu Aepfelsäure). Von solchen indirecten Verfahren der Zufügung von Sauerstoff möge noch eines gedacht werden: der Behandlung organischer Substanzen nach vorgängiger Einführung der Amidogruppe an die Stelle von Wasserstoff in ihnen mit salpetriger Säure, so fern die ersten Anwendungen der Einwirkung des letzteren Reagens zur Umwandelung gewisser stickstoffhaltiger Substanzen in andere organische (Piria führte so 1846 das Asparagin in Aepfelsäure über, Strecker 1848 die Hippursäure in Benzoglycolsäure) der hier zu betrachtenden Zeit angehören.

Außer der Erkenntniß, welche Verfahren die Umwandlung organischer Verbindungen zu solchen ermöglichen, die sich von den ersteren nur durch einen Mehrgehalt an Sauerstoff unterscheiden, wurde aber auch die von Methoden erworben, nach welchen sich sauerstoffhaltigere Körper zu sauerstoffärmeren umwandeln lassen. Durch Piria und durch Limpricht wurde z. B. 1856 realisirt, was Williamson 1851 vorausgesehen hatte: die Ueberführung einer Säure in das entsprechende Aldehyd durch trockene Destillation eines Gemenges aus einem Salze der ersteren mit ameisensaurem Salz. Daß die nämliche Umwandlung einer Säure nach vorgängiger Abänderung derselben zu dem Chlorid einer in ihr enthaltenen Atomgruppe (dieses könne bei Einwirkung von Kupferhydrür das zugehörige Aldehyd bilden, hatte Chiozza 1853 angegeben) und dann zu dem Cyanid durch Behandlung des letzteren mit Wasserstoff im Entstehungszustande bewirkt werden könne, zeigte Kolbe gleichfalls 1856. — Einer späteren Zeit, als der hier zu betrachtenden, gehört die Auffindung anderer wichtiger Reactionen an, durch welche sich Umwandlungen der letzteren Art: Entziehungen von Sauerstoff, bewirken lassen. Es ist schwer, der Versuchung Widerstand zu leisten, wenigstens an einige der da

in dieser Richtung erlangten Resultate zu erinnern (die von Ulrich 1859 bewirkte Ueberführung der Milchsäure in Chlorpropionsäure durch Behandlung der ersteren mit Phosphorsuperchlorid und des Productes mit Wasser, und den da gegebenen Nachweis, daß die Milchsäure zu Propionsäure reducirt werden könne; die von Lautemann 1860 direct mittelst Jodwasserstoffsäure bewirkte Reduction der Milchsäure zu Propionsäure und die daran sich anschließende der Weinsäure und der Aepfelsäure zu Bernsteinsäure durch Schmitt, der Weinsäure zu Bernsteinsäure und zu Aepfelsäure durch Dessaignes, welcher bereits 1849 den Uebergang der Aepfelsäure in Bernsteinsäure bei dem Faulen des Kalksalzes der ersteren unter Wasser beobachtet hatte); aber doch muß ich mich Dessen enthalten, einzugehen in die weitere Besprechung, wie man durch Oxydation und Reduction organische Verbindungen unter einander nach einer Richtung und nach der entgegengesetzten umwandeln lernte: wie man in einer die Erwartungen früherer Zeit weit übertreffenden Weise auf dem Gebiete der organischen Chemie die Operationen ausführen lernte, welche auf dem der unorganischen seit lange so häufig in Anwendung gekommen waren.

Wenn ich auch hier etwas ausführlicher bei Angaben über das Bekanntwerden verschiedener Verfahren verweilte, organische Verbindungen zu anderen von gleichem Kohlenstoffgehalte der kleinsten Theilchen umzuwandeln, so ist doch damit eine irgend vollständigere Uebersicht für das auch nur bis zu der meine Berichterstattung abschließenden Zeit in dieser Beziehung Gefundene und zur Benutzung Gebrachte in keiner Weise gegeben. Dafür wäre auch noch solcher Umwandlungen zu gedenken, die lediglich auf Umlagerung der in dem kleinsten Theilchen der ursprünglichen Verbindung enthaltenen elementaren Atome beruhen (von der des cyansauren Ammoniaks zu Harnstoff durch Wöhler 1828 an), oder solcher unter Austreten von Wasser vor sich gehender, wie die des isäthionsauren Ammoniaks zu Taurin (durch Strecker 1854), und mannigfacher anderer,

deren erschöpfendere Aufzählung hier jedoch nicht erwartet werden kann.

Darüber habe ich aber noch einige Angaben zu machen, wie man von Verbindungen mit kleinerem Gehalte der kleinsten Theilchen an Kohlenstoff zu solchen mit größerem Kohlenstoffgehalte aufsteigen lernte: zu Verbindungen, welche auf Grund davon auch als einfachere zu betrachten seien, daß sie nicht aus solchen zusammensetzbar wieder zu den letzteren zerlegt werden können. Für die aus Weingeist und organischen Säuren zu erhaltenden Aether war z. B. schon 1784 durch Scheele erkannt, dann durch Chenevix, Thénard u. A. bestätigt worden, daß sie bei Einwirkung passender Agentien verhältnißmäßig leicht wieder zu Weingeist und der angewendeten Säure werden; und als zusammengesetztere organische Verbindungen wurden sie deßhalb meistens (vgl. S. 552 f.) seitdem angesehen. Nicht um die Darstellung derartiger Verbindungen sondern um die Bildung solcher organischer Substanzen, die in ihrer Art eben so einfache seien wie die zu ihrer Hervorbringung dienenden, handelt es sich uns hier.

Für die Besprechung, wie man solche Umwandlungen realisiren lernte, kommt mir weniger in Betracht, was schon frühe über die Bildung s. g. campherartiger Substanzen bei der Einwirkung sehr hoher Temperatur auf Körper von niedrigerem Kohlenstoffgehalte beobachtet war: solcher Substanzen, die später als Kohlenwasserstoffe von höherem Kohlenstoffgehalte erkannt wurden, und Aehnliches. Wir haben zunächst nur glattere Reactionen in's Auge zu fassen. Hierher zu zählen wäre z. B. die Ueberführung des Alkohols in Essigsäure und in Aether gewesen nach Berzelius' Anschauungsweise (vgl. S. 571 und 573), daß in einem kleinsten Theilchen des ersten Körpers nur halb so viel Kohlenstoffatome enthalten seien als in einem der beiden letzteren; aber Berzelius' Autorität ungeachtet zählte diese Ansicht — anderen gegenüber, über welche bereits früher zu berichten war — nur wenige Anhänger (ich hatte schon S. 670 auf den nachfolgenden Ab-

schnitt bezüglich Dessen zu verweisen, wie in uns näherer Zeit in Betreff des Alkohols und des Aethers eine Berzelius' Meinung entsprechendere Lehre zu Geltung kam; dahin auch bezüglich Dessen, was die Bildung des Acetons aus der Essigsäure als hierher gehörig erkennen ließ). Unter den Fällen, welche mit größerer Berechtigung als hierher gehörig zu betrachten waren, mögen zunächst einige in Erinnerung gebracht werden, wo die Entstehung einer complicirteren (im kleinsten Theilchen mehr Kohlenstoff enthaltenden) Substanz aus einer und derselben einfacheren zu constatiren war: wie z. B. 1830 durch Liebig und Wöhler's Untersuchung der Cyanursäure für diese, sofern sie aus dem einfacheren Cyan bez.-w. einer mittelst desselben darzustellenden Verbindung hervorgebracht werden kann, oder bei der durch Liebig 1835 wahrgenommenen, durch Fehling 1838 festgestellten Befähigung des Aldehyds zu polymerer Umwandlung, oder bei der durch Balard 1844 nachgewiesenen Bildung von Polymeren des Amylens neben diesem aus Amylalkohol. In anderen Fällen entstammte der Kohlenstoffgehalt der neu entstehenden complicirteren Substanz verschiedenen einfacheren, und namentlich den einer Cyanverbindung oder des Cyans selbst lernte man dem eines anderen organischen Körpers zufügen und so noch fester zusammenhaltende Verbindungen hervorbringen, als die (von Winckler 1832 entdeckte, von Liebig 1836 auch in Beziehung auf ihre Entstehung genauer untersuchte) aus Bittermandelöl und Blausäure unter Mitwirkung von Salzsäure sich bildende Mandelsäure: 1847 zeigten einerseits Frankland und Kolbe, andererseits Dumas, Malaguti und Leblanc, daß die aus Alkoholen als Cyanverbindungen der in denselben anzunehmenden Radicale darstellbaren Körper zu Säuren von höherem Kohlenstoffgehalte, als der des betreffenden Alkohols ist, umgewandelt werden können; 1848 lehrte A. W. Hofmann das aus der Vereinigung des Cyans mit dem Anilin hervorgehende Cyananilin kennen, 1850 Strecker das aus Aldehydammoniak und Blausäure bei Anwesenheit von Salzsäure ent-

stehende Alanin und dessen Ueberführung in Milchsäure. Doch auch noch für andere einfachere Kohlenstoffverbindungen wurde erkannt, wie man durch Einwirkung von ihnen auf eine organische Substanz diese zu einer von größerem Kohlenstoffgehalt umwandeln kann; nur weniger solcher Reactionen: der durch Chiozza 1856 aufgefundenen Bildung des Zimmtöls aus Aldehyd und Bittermandelöl bei dem Erwärmen mit Salzsäure, der durch Bertagnini in demselben Jahre nachgewiesenen Bildung der Zimmtsäure aus Acetylchlorür und Bittermandelöl, der durch Wanklyn 1858 bekannt gewordenen Vereinigung der Kohlensäure mit Natriumäthyl zu propionsaurem Natron mag hier noch gedacht werden. Aber ich darf am Schlusse dieser ohnehin schon zu ausführlich gewordenen Zusammenstellung von Verfahren, welche als zur Umwandlung organischer Verbindungen in andere geeignet aufgefunden wurden, nicht länger bei der Aufzählung solcher verweilen, mittelst deren aus Substanzen von kleinerem Kohlenstoffgehalte ebenfalls als einfachere zu betrachtende von größerem hervorgebracht werden konnten, wären gleich noch mehrere (u. A. die Ueberführung der Milchsäure in Buttersäure bei Gährungsvorgängen, wie auf Grund der 1843 von Pelouze und Gélis gemachten Erfahrungen erkannt wurde) und unter diesen den hier erwähnten an Wichtigkeit nahe kommende zu nennen.

Allerdings bleibt diese Zusammenstellung eine äußerst lückenhafte; doch ist es mir ein Leichteres zu ersehen, für wie viele und wie wichtige unter den bis 1858 in der organischen Chemie benutzbar gewordenen Umwandlungsverfahren der Ausgang und die zunehmende bessere Erkenntniß in dem Vorhergehenden ungenügend oder gar nicht besprochen ist, als die wünschenswerthe Ergänzung ihm einzuflechten. Und noch lückenhafter wird die Berichterstattung bezüglich der verschiedenen Gruppen organischer Verbindungen und der ihnen zugehörigen einzelnen Körper sein.

Den Versuch dieser Berichterstattung beginne ich wohl am

Besten mit einigen Angaben über eine Gruppe von Verbindungen, für welche bereits oft zu erinnern war, daß Viele sie früher wenn nicht geradezu als der unorganischen Chemie zugehörig doch als an der Grenze zwischen dieser und der organischen Chemie stehend betrachteten. Es waren Dies die Cyanverbindungen, für die auch Berzelius, welcher ihnen gewöhnlich unter den unorganischen ihre Stelle anwies, das Letztere (so z. B. 1823 ausdrücklich für die Blausäure) anerkannte. Oft schon hatte ich auf Arbeiten Bezug zu nehmen, welche diese Verbindungen betrafen, von der Darstellung der Blausäure durch Scheele (1782; vgl. S. 80) an über Berthollet's Betrachtung dieser Säure als einer sauerstofffreien (von 1787 an, vgl. S. 485) hinaus bis zu Gay-Lussac's Abscheidung des Cyans und der Erkenntniß desselben als eines, gewissen Elementen analog sich verhaltenden zusammengesetzten Körpers (1815, vgl. S. 549 f.) und weiterhin. Von früheren, die Bekanntschaft mit Körpern aus dieser Gruppe fördernden Arbeiten habe ich hier noch zu gedenken der von Proust 1806 und von Ittner 1809 veröffentlichten, welcher Letztere zeigte, daß außer dem Eisen auch andere Metalle hierhergehörige als Doppelsalze anzusehende Verbindungen bilden können, und Porret's in die Jahre 1814 und 1815 fallender Arbeiten über solche eisenhaltige Verbindungen und die aus Blausäure und Eisenoxydul sich bildende Säure, welche in denselben anzunehmen sei (diese Betrachtungsweise machte Gay-Lussac 1823 der später gewonnenen Erkenntniß entsprechender in der Annahme der Existenz einer Wasserstoffsäure, deren Radical sich aus Eisen und Cyan zusammenfüge); von Berzelius' 1819 ausgeführten Untersuchungen über eisenhaltige Cyanverbindungen war bereits (S. 480) die Rede, von späteren auf diesen Gegenstand bezüglichen darf ich nur noch der 1822 bekannt gewordenen L. Gmelin's erwähnen, welche mit der Entdeckung des s. g. rothen Cyaneisenkaliums die Erkenntniß einer neuen Classe derartiger Verbindungen eröffneten. Die [Ex]istenz der Schwefelblausäure und ihrer Salze wurde 1808

durch Porret in bestimmterer Weise dargethan, die Zusammensetzung durch Berzelius 1820 (vgl. S. 481 und 565). Darauf, daß Wöhler's nachher noch nach verschiedenen Richtungen fortgesetzte Untersuchungen über das Cyan 1822 die Existenz der Cyansäure feststellten, war S. 565 Bezug zu nehmen, und S. 559 darauf, daß der Nachweis gleicher Zusammensetzung für die Knallsäure wesentlich mit zur Begründung der Lehre von der Isomerie beigetragen hat; die Zahl dieser isomeren Säuren wurde noch vergrößert 1830 durch das bezüglich der Cyanursäure Gefundene (vgl. S. 680) und 1855 durch die von Liebig und von Schischkoff gemachte Entdeckung der als Fulminursäure oder Isocyanursäure benannten Säure. Bezüglich der aus Cyan und Chlor entstehenden Verbindungen fügte Serullas der von Gay-Lussac 1815 (vgl. S. 603) untersuchten flüchtigeren 1827 die Kenntniß der fixeren (festen) hinzu, deren Zusammensetzung durch Liebig 1834 festgestellt wurde; über die Existenz einer dritten (flüssigen) Verbindung machte zuerst Wurtz 1847 Angaben.

Von den zahlreichen Untersuchungen, welche in der Erforschung der Zersetzungsproducte von Cyanverbindungen zur Kenntniß wichtigerer neuer Körper und Körperclassen führten, kann zunächst nur weniger gedacht werden: der durch Liebig von 1829 an ausgeführten, welche (vollständiger 1834) die Mellonverbindungen, das Melam, Melamin u. s. w. in die Chemie einführten und Ausgangspunkte für viele spätere Arbeiten und Discussionen abgaben, und Playfair's Entdeckung der Nitroprussidverbindungen 1849.

Als an der Grenze zwischen unorganischen und organischen Verbindungen stehend wurden früher von Vielen auch solche Säuren betrachtet, welche in dem s. g. wasserfreien Zustande sich als Verbindungen eines unzerlegbaren Radicals: des Kohlenstoffs mit Sauerstoff ausweisen: so die Oxalsäure nach berichtigter Erkenntniß der Zusammensetzung derselben (vgl. S. 545), die von Klaproth 1799 im Honigstein aufgefundene Säure, nachdem Liebig und Wöhler 1830 die Zusammensetzung für

sie ermittelt hatten, die von L. Gmelin 1825 entdeckte Krokonsäure. Welche Resultate der Untersuchung einzelner solcher Säuren erwuchsen, kann hier nicht zusammengestellt werden, und sehr Weniges nur von Dem, was die genauere Erforschung des Verhaltens stets den organischen Verbindungen zugezählter Säuren ergab; und jedes Versuches habe ich mich zu enthalten, Angaben darüber zu machen, wie die Zahl dieser Säuren unablässig durch die Auffindung, durch die künstliche Darstellung neuer wuchs. Nur wenige unter den Arbeiten, welche länger schon bekannte Säuren zum Ausgangsmaterial hatten, waren in den früheren Abschnitten dieses Buches zu besprechen gewesen, sofern sie für die Erfassung oder Geltendmachung allgemeiner Ansichten wichtige Resultate ergeben hatten; so z. B. (S. 592 ff.) auf Citronsäure, Weinsäure u. a. bezüglicher bei der Berichterstattung über die Bestreitung der älteren Lehre in Betreff der Constitution der Säuren und der Salze, oder (S. 608 u. 614) der Umwandlung der Essigsäure in eine ähnlich sich verhaltende chlorhaltige Säure bei der Betrachtung der Aufstellung der Substitutionstheorie. Aber unerwähnt sind geblieben zahlreiche andere wichtigste Arbeiten: so die von Wöhler und Liebig 1837 und 1838 veröffentlichte über die Harnsäure, welche einen nach Berzelius' Urtheil ohne Beispiel dastehenden Reichthum an neu entdeckten und untersuchten Körpern brachte, so eine übergroße Anzahl anderer, deren hervorragendste auch nur hier in einigermaßen genügende Erinnerung bringen zu wollen die Darlegung eines beträchtlichen Theiles der organischen Chemie benöthigen würde. Was allein ist an Wichtigem gearbeitet worden in Betreff der Veränderungen, welche gewisse organische Säuren bei dem Erhitzen und bei der trockenen Destillation erfahren; unmöglich ist es mir, auch nur bezüglich einzelner — z. B. der Weinsäure, der Aepfelsäure, der Citronsäure, mit welchen frühe und unter Erzielung erheblichster Resultate Untersuchungen in dieser Richtung angestellt wurden — hier anzugeben, wie bald langsamer, bald rascher die Erkenntniß der statthabenden Veränderungen erlangt wurde, die der Natur der

sich bildenden Substanzen, die der Identität einzelner daraus hervorgehender Säuren mit natürlich vorkommenden. Welche Wichtigkeit kam den Versuchen zu, gewisse Säuren zu einfacheren Substanzen zu zerlegen, so daß sie als aus der Vereinigung dieser hervorgehend betrachtet werden konnten: wie z. B. der Zerlegung der (durch Liebig 1829 als eigenthümlich unterschiedenen) Hippursäure zu Benzoësäure und dem von Braconnot 1820 entdeckten Glycocoll durch Dessaignes 1845, welchem auch die Wiederherstellung der ersteren Säure aus den beiden letztgenannten Substanzen 1853 gelang, oder die Spaltung der Traubensäure (vgl. S. 562) zu gewöhnlicher Weinsäure und einer damit isomeren, wesentlich nach ihrem optischen Charakter davon verschiedenen Säure durch Pasteur 1848; und doch kann ich auch hier nicht weiter darüber berichten, was solche Untersuchungen vervollständigte und was sich an sie anschloß.

Unerwähnt sind geblieben zahlreiche Arbeiten, welche durch die genauere Untersuchung neu entdeckter Säuren nicht nur sondern auch vorher bereits bekannter allmälig Reihen sich ähnlicher und auch in Betreff der Zusammensetzung einfache Beziehungen (ich komme auf die Erkenntniß solcher Beziehungen zurück) zeigender Säuren herausbilden ließen (z. B. zu den schon frühe auch ihrer Zusammensetzung nach richtig erforschten Anfangsgliedern der s. g. Reihe der fetten Säuren die folgenden Glieder zufügten) oder welche die für die Säuren größerer Gruppen natürlich vorkommender Substanzen früher erlangten und ihrer Zeit nicht besser zu erlangenden Resultate mit den Hülfsmitteln der inzwischen weiter vorgeschrittenen Wissenschaft revidirten (ich erinnere daran, wie die aus Chevreul's schon mehrfach, u. A. S. 541 erwähnten Untersuchungen hervorgegangenen Resultate auch bezüglich der in den Fetten enthaltenen Säuren noch für Einzelheiten durch spätere Arbeiten: die auf Liebig's Veranlassung von 1840 an, die durch Heintz von 1851 an und durch Andere ausgeführten, Berichtigung und Vervollständigung gefunden haben), die Unterscheidung bisher für identisch gehaltener Substanzen als isomerer Säuren brachten

oder doch vorbereiteten, u. A. Kann ich bei der Ausfüllung auch dieser Lücken nicht verweilen, so mögen doch mindestens einige Angaben über das Bekanntwerden mit einzelnen wichtigeren Classen von Körpern hier ihre Stelle finden, die sich von organischen Säuren ableiten.

Einiges die Amide und die Zusammenfassung derselben Betreffende fand bereits S. 461 und 654 Erwähnung, namentlich auch daß die Kenntniß dieser Classe von Körpern von dem Oxamid ausging, welches Dumas 1830 untersuchte und so bezeichnete. Daß mit dieser durch trockene Destillation des neutralen oxalsauren Ammoniaks dargestellten Substanz die schon früher als Product der Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf Oxaläther wahrgenommene identisch ist, zeigte Liebig 1834. Als eine dem Oxamid ganz analoge Verbindung erkannten und benannten Wöhler und Liebig 1832 das wiederum in anderer Weise: bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf Chlorbenzoyl erhaltene Benzamid. Wie die Zahl künstlich hervorzubringender derartiger Körper sich nachher vergrößert hat, ist hier nicht zu verfolgen; von natürlich vorkommenden Substanzen wurden als analoge zuerst betrachtet der Harnstoff durch Dumas 1830, das Asparagin durch Boutron-Charlard und Pelouze 1833. Von neueren auf diese Classe von Verbindungen bezüglichen Arbeiten kann ich nur kurz derer gedenken, welche in Verknüpfung mit später zu erörternden theoretischen Deutungen der Amide, nämlich als substituirter Ammoniake, weitergehende Vertretbarkeit des Wasserstoffs im Ammoniak nachwiesen und nach noch anderer Richtung hin in Beachtung gebliebene Abtheilungen aufstellten: der durch Gerhardt und Chiozza von 1853 an veröffentlichten Untersuchungen, welche die Unterscheidung primärer, secundärer (unter welchen auch solche Substanzen ihre Stelle fanden, welche Laurent von 1835 an als Imidverbindungen bezeichnet hatte), tertiärer einfacher Amide, wie auch die der letzteren und der Diamide einführten. — Das damit in Zusammenhang stehende Aufkommen einer ähnlichen Classification der Aminsäuren kann ich hier nicht besprechen, sondern

unter Hinweisung auf das S. 653 f. Angegebene nur daran erinnern, daß die erste solche Säure die von Balard 1841 als Product der Erhitzung von saurem oxalsaurem Ammoniak erhaltene und untersuchte Oxaminsäure war, Laurent 1845 mehrere ähnliche Säuren als bei der Einwirkung von Ammoniak auf s. g. wasserfreie Säuren sich bildend kennen lehrte, Berzelius 1846 für solche Substanzen die gemeinsame Bezeichnung Aminsäuren vorschlug. — Die Kenntniß der als Nitrile benannten Verbindungen wurde eröffnet 1844 durch Fehling's Entdeckung des Benzonitrils als des Productes der trockenen Destillation des benzoësauren Ammoniaks. In minder glatter Weise (unter den Producten der Zersetzung des Leims durch Chromsäure) erhielt dann 1846 Schlieper das sich ähnlich verhaltende Valeronitril. 1847 wurden durch Dumas, Malaguti und Leblanc und durch A. W. Hofmann die Ammoniaksalze von Gliedern der Reihe der s. g. fetten Säuren in Nitrile übergeführt und diese als identisch mit den als Cyanverbindungen von Alkoholradicalen dargestellten Körpern befunden, in Uebereinstimmung mit den bezüglich der Constitution der Nitrile von Frankland und Kolbe damals ausgesprochenen Ansichten.

Den durch Einwirkung von Chlor auf Bittermandelöl entstehenden Körper hatten Wöhler und Liebig 1832 (vgl. S. 566) als in nächster Beziehung zu der Benzoësäure stehend betrachtet: als die Chlorverbindung des Radicals, welches in dieser Säure anzunehmen sei. Durch Behandlung mit Phosphorsuperchlorid diese Säure zu jenem Körper, viele andere organische Säuren zu Körpern umzuwandeln, welche zu ihnen in der nämlichen Beziehung stehen, lehrte Cahours 1846 und 1848. Von welchen Folgen die Verfügung über diese Chlorverbindungen und speciell die Anwendung derselben für die Darstellung der s. g. wasserfreien einbasischen Säuren für die Geltendmachung allgemeinerer Ansichten in der Chemie wurde, ist in dem nächstfolgenden Abschnitte zu besprechen, und auch, wie nach dem Muster des Benzoyls zusammengesetzte sauerstoffhaltige Radicale

als in einbasischen organischen Säuren enthalten anerkannt wurden. In Betreff solcher Radicale ist an dieser Stelle nur anzugeben, daß die von Gerhardt 1852 ausgesprochene Voraussicht, sie seien auch für sich darstellbar, in demselben Jahre durch Chiozza (für das Cumyl) verwirklicht wurde, und daß Brodie 1858 Hyperoxyde solcher Radicale kennen lehrte.

Aus der Erforschung des Verhaltens organischer Säuren ging auch die Kenntniß der jetzt so zahlreichen Classe von Verbindungen hervor, die wir unter der Bezeichnung Ketone zusammenfassen. Für das erstbekannte Glied dieser Classe, das schon frühe wahrgenommene und nachher oft untersuchte Aceton stellten Liebig 1831 und Dumas 1832 die Zusammensetzung fest, so daß sich nun die Bildung dieses Körpers aus essigsaurem Salz einfach erklären ließ; bei den späteren Arbeiten über das Aceton und die von ihm sich ableitenden Substanzen: den durch Kane (welcher es als eine Alkoholart betrachtete) 1837, durch Städeler 1853 und 1859, durch Andere veröffentlichten ist hier nicht zu verweilen. Als nach der Bildungsweise und den Beziehungen in der Zusammensetzung dem Aceton analoge wurden andere Körper von 1833 an beachtet: zunächst durch Bussy die bei der Destillation fetter Säuren mit Kalk sich bildenden Producte; damals auch begann neben Mitscherlich Peligot die Untersuchung der bei Destillation des benzoësauren Kalks entstehenden Substanzen, und andere Arbeiten über die bei der Destillation der Kalksalze von Valeriansäure, Buttersäure u. a. entstehenden reihten sich an, unter welchen ich nur der von Chancel 1844 ausgeführten wegen des da gebrachten Nachweises erwähne, daß die Zersetzung solcher Salze organischer Säuren außer einem acetonartigen auch ein aldehydartiges Product ergeben kann. Darüber, wie die Ansichten über die richtigen Formeln und die Constitution des Acetons und der ihm analogen Körper sich in neuerer Zeit gestalteten und wie die s. g. gemischten Ketone bekannt wurden, berichte ich besser in dem folgenden Abschnitt.

Von den Gliedern der jetzt gleichfalls zahlreichen Classe

als Aldehyde bezeichneter Verbindungen stand während längerer Zeit das aus Weingeist sich bildende Aldehyd ziemlich vereinzelt, welches Döbereiner seit 1822 beachtet aber nicht rein erhalten noch bezüglich seiner Natur mit Bestimmtheit erkannt hatte, die erst durch Liebig 1835 festgestellt wurde. Berzelius hatte zwar schon 1836 darauf hingewiesen, daß das Aldehyd und das Bittermandelöl analoge, zu der Essigsäure und zu der Benzoësäure in der nämlichen Beziehung stehende Körper seien; aber wenn er auch den beiden ersteren Körpern analoge Constitution zuschrieb, sie als Hydrate entsprechender Oxyde sauerstofffreier Radicale betrachtete, so kam doch diese Auffassung weniger in Annahme als die, daß zwar das Aldehyd des Weingeists als so constituirt, das Bittermandelöl aber als die Wasserstoffverbindung eines sauerstoffhaltigen Radicals anzusehen sei. Das Bittermandelöl blieb der Gegenstand wichtiger Untersuchungen und war der Ausgangspunkt für die Darstellung vieler neuer Verbindungen; eine Aufzählung der von ihm aus sich bildenden, welche nach Wöhler und Liebig (1832, vgl. S. 566 f.) Laurent von 1835 an, Zinin von 1839 an und Andere kennen lehrten, ist hier nicht zu geben. Aber dem Bittermandelöl analog sich verhaltende Körper wurden auch bald als solche erkannt: so schon 1834 der in dem Zimmtöl enthaltene durch Dumas und Peligot, 1840 ein in dem Römisch-Kümmelöl enthaltener durch Gerhardt und Cahours. In dem letzteren Jahre stellten Dumas und Stas dem Aldehyd aus Weingeist das aus einem anderen Alkohol: dem Amylalkohol gewonnene zur Seite, und Redtenbacher 1843 nach der Aehnlichkeit des Verhaltens mit dem des ersteren das aus Glycerin bereitete Acroleïn. Mit der Erwähnung des letzteren habe ich schon Bezug darauf genommen, aus wie vielerlei Substanzen außer Alkoholen man durch chemische Veränderung derselben aldehydartige Körper erhielt; aber an mehr als das hier und S. 688 bezüglich der Bildung aus den entsprechenden Säuren (vergl. auch S. 677) Angegebene und den (von Guckelberger 1847 erbrachten) Nachweis der Entstehung

solcher Körper aus s. g. Proteïnstoffen bei Einwirkung gewisser oxydirender Agentien darf ich nicht erinnern. Die Beziehungen dieser Körper zu Säuren, in welche sie einfach durch Zutreten von Sauerstoff übergehen, waren wohl hauptsächlich das für die allmälige Zusammenfassung der ersteren sich zu Grunde Legende; wie sich gewisse charakteristische Eigenschaften bei einigen, andere bei anderen Gliedern dieser Gruppe fanden, entzieht sich gleichfalls hier der Besprechung, und nur Dessen sei noch gedacht, daß Bertagnini 1852 die Verbindbarkeit mit sauren schwefligsauren Alkalien als etwas den dieser Gruppe angehörigen Substanzen im Allgemeinen Zukommendes hervorhob.

Wie schon die Untersuchung des aus Weingeist entstehenden Aldehyds wesentlich zur besseren Erkenntniß der Umwandlung des ersteren in Essigsäure beitrug, gaben auch andere Glieder der Aldehydgruppe Verknüpfungen zwischen Alkoholen und den entsprechenden Säuren ab, und um so zahlreichere, je mehr Körper als dem Weingeist analoge erkannt wurden. Als die erste unter den Substanzen, welche dem Weingeist an die Seite tretend den Begriff Alkohol von Einem Körper auf mehrere von ähnlichem Verhalten ausdehnen ließen, lehrten Dumas und Peligot 1834 die in dem Holzgeist enthaltene kennen (vgl. S. 572 f.), und Cahours' von 1837 an veröffentlichte Arbeiten fügten die in dem Kartoffelfuselöl enthaltene hinzu. Andere in diese Reihe gehörige Alkohole wurden später als bei gewissen Zersetzungen (des Ricinusöls, Bouis 1851) entstehend oder in Fuselölen vorkommend (Wurtz 1852, Chancel, Faget 1853) aufgefunden, doch ich kann auf die sie betreffenden Arbeiten nicht weiter eingehen, auch nicht darauf, welche Arbeiten außer den durch Dumas und Peligot 1835 ausgeführten das bereits 1818 durch Chevreul beschriebene und von ihm mit dem Weingeist verglichene Aethal als ein Glied jener Reihe anerkennen ließen und wie noch kohlenstoffreichere Glieder derselben aus Wachsarten (durch Brodie 1848) erhalten wurden. (Der Nachweis, daß in dieselbe Reihe

gehörige isomere alkoholartige Substanzen existiren, fällt nicht mehr in die hier zu betrachtende Zeit.) — Aber auch außerhalb der jetzt besprochenen Reihe stehende Alkohole wurden bekannt. Der Darstellung solcher aus aldehydartigen Körpern, zunächst des Benzylalkohols (1853) wurde bereits S. 675 gedacht. Auf Grund der 1844 veröffentlichten Untersuchungen des Knoblauchöls durch Wertheim und des Senföls durch Will war in diesen Substanzen ein dem Aethyl sich ähnlich verhaltendes Radical: das Allyl angenommen worden; daß Verbindungen des letzteren von dem Glycerin aus bereitet werden können, zeigten Berthelot und Luca 1854, und sie selbst lehrten von da an wie auch Zinin 1855 und Cahours und Hofmann 1856 eine größere Zahl solcher Verbindungen kennen, unter welchen der Allylalkohol durch die letztgenannten Chemiker dargestellt wurde. — Die Bekanntschaft mit einer Reihe von Substanzen, die als mindestens den Alkoholen nahestehende zu betrachten seien aber auch die Eigenschaften von Säuren besitzen, eröffnete ein aus dem Steinkohlentheer abgeschiedener Körper, das Phenol; durch Runge wurde es 1834 unter der Bezeichnung Carbolsäure beschrieben, durch Laurent 1841 mit Erkenntniß der Identität mit der ersteren unter der Benennung Phenylhydrat, und bei der Untersuchung durch den letzteren Chemiker wurde es zum Ausgangspunkt für die Darstellung zahlreicher und wichtiger Derivate, welchen sich später durch die Arbeiten Anderer, namentlich die unter Williamson's Leitung 1854 ausgeführten noch mehrere zugesellten (das von Reichenbach 1832 aus Holztheer abgeschiedene Kreosot, welches seit Laurent's Untersuchung des Phenols als mit diesem in der Hauptsache identisch angesehen worden war, betrachtete als etwas wesentlich davon Verschiedenes Gorup-Besanez zuerst 1851).

Die verschiedenen Alkohole gaben das Material ab für die Darstellung einer großen Zahl anderer Verbindungen: solcher, deren Bildung unter tiefer eingreifender Zersetzung oder complicirterer Umwandelung des angewendeten Alkohols statt hat, und solcher, deren Zusammensetzung noch zu der des sie hervor-

bringenden Alkohols in einfacherer Beziehung steht. Von dem Weingeist aus stellten Soubeiran 1831 und Liebig 1832 die Substanz dar, welche Dumas 1834 bei richtigerer Erkenntniß der Zusammensetzung derselben als Chloroform benannte. Aus dem Weingeist wurde auch erhalten 1832 durch Liebig das Chloral, dessen Zusammensetzung gleichfalls durch Dumas 1834 festgestellt wurde, und das Acetal, welches bereits von Döbereiner unter den Oxydationsproducten des Weingeists neben Aldehyd (vgl. S. 689) wahrgenommen 1833 von Liebig genauer unterschieden und 1835 untersucht, übrigens seiner Zusammensetzung nach erst durch Stas 1846 richtig erkannt wurde. Für frühe und oft schon vorgenommene Behandlungen des Weingeists mit anderen Körpern konnten spätere genauere Untersuchungen doch noch die Auffindung bis dahin unbeachtet gebliebener Producte oder die Berichtigung älterer Angaben bringen; so z. B. die durch Debus über die Einwirkung der Salpetersäure auf den Weingeist von 1856 an veröffentlichten in der Entdeckung der Glyoxylsäure und des Glyoxals. Für die verschiedenen dem Weingeist sich anreihenden Alkohole lernte man Umwandlungen, wie sie zunächst für den ersteren erkannt worden waren, ausführen: Oxydationen z. B. zu aldehydartigen Substanzen und zu Säuren (in letzterer Beziehung ist noch des durch Dumas und Stas 1840 aufgefundenen Verfahrens, einen Alkohol durch Einwirkung von Kalihydrat bei höherer Temperatur in die entsprechende Säure überzuführen, zu gedenken); oder Körper darzustellen, welche zu den betreffenden Alkoholen in der nämlichen Beziehung stehen, wie der gewöhnliche Aether zu dem Weingeist (die verschiedenen Ansichten über die Aetherbildung, zu welchen Mitscherlich und Liebig 1834, Graham 1850 und Andere kamen, kann ich hier nicht besprechen, und über das in dem letzteren Jahr in Betreff der Beziehungen zwischen den Aethern und den zugehörigen Alkoholen durch Williamson Nachgewiesene berichte ich besser in dem folgenden Abschnitt); oder durch Austretenlassen des ganzen Sauerstoffgehaltes in der

...aus Alkoholen diese zu Kohlenwasserstoffen z. B. stellten schon 1835 Dumas und Pe... .. Aethal das Ceten dar); oder durch Einführen ...talles an die Stelle von Wasserstoff in einem ...bstanzen von so mächtigem Einwirkungsvermögen ...en, wie die von Liebig 1837 als aus Weingeist ...nd erkannten. Wie aus dem Weingeist lernte man aus anderen Alkoholen Säuren von der Art der von ...urner 1819 als aus Weingeist und Schwefelsäure sich ...ammensetzend betrachteten und als Schwefelweinsäure be... ...hneten darstellen (diese: die später als Aethylschwefelsäure ...enannte Säure untersuchten zunächst namentlich A. Vogel 1819, Hennell 1826, Serullas 1828; daß aus den durch Magnus 1833 und 1839, durch Regnault 1837 veröffentlichten Untersuchungen über die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Weingeist und auf ölbildendes Gas die Kenntniß der als Aethionsäure, Isäthionsäure, Carbylsulfat bezeichneten Verbindungen hervorging, sei hier erwähnt), und denen dieser Säuren vergleichbare Verbindungen, welche zu anderen einfacheren Säuren in ähnlicher Beziehung stehen, wie jene zu der Schwefelsäure (über die früheren Wahrnehmungen der Existenz anderer Aethersäuren kann ich hier keine Angaben machen, aber erinnert möge doch daran werden, daß Pelouze 1833 die einer derartigen von der Phosphorsäure sich ableitenden, Mitscherlich 1834 die der Aethyloxalsäure, Dumas und Peligot 1840 die der Methyl- und der Aethylkohlensäure außer Zweifel setzten). Aus Zeise's 1822 begonnenen Untersuchungen, auf die bereits S. 443 Bezug zu nehmen war und welchen sich später die von Couerbe (1836), Desains (1847), Debus (von 1849 an) u. a. anschlossen, ging die Kenntniß der solchen Säuren sich an die Seite stellenden, von Zeise als Xanthogensäure benannten Säure und der von ihr sich ableitenden Körper hervor. Von den Alkoholen ausgehend lernte man ihnen vergleichbare aber an der Stelle des Sauerstoffs Schwefel enthaltende Verbindungen, nach dem

Muster des von Zeise 1833 entdeckten Mercaptans und viele andere zu erhalten.

Unter den von den Alkoholen aus darzustellenden Verbindungen vergrößerte sich ganz besonders die Zahl der s. g. zusammengesetzten Aether (wie die Ansichten über die Beziehungen derselben zu den Substanzen, aus welchen sie sich bilden, früher waren und berichtigt wurden, ist bereits S. 552 f. besprochen worden), und mannigfaltige Bildungsweisen wurden für sie zu der zuerst in Anwendung gebrachten: direct eine Säure auf Alkohol einwirken zu lassen, erkannt. Eingehender kann ich darüber hier nicht berichten, und auch was einzelne dahin gehörige Körper betrifft, habe ich mich auf wenige Angaben zu beschränken. Zu den schon länger bekannten derartigen Verbindungen kamen neue sauerstofffreie (den Hydrothionäther stellte zuerst Döbereiner 1831 dar und als Aethylsulfür untersuchte ihn genauer Regnault 1839; die erste entsprechende Cyanverbindung wurde durch Pelouze 1834 bekannt) und sauerstoffhaltige; unter den letzteren solche von unorganischen Säuren (der Salpetersäure z. B., deren Methyläther durch Dumas und Peligot 1834, deren Aethyläther durch Millon 1843 dargestellt wurde; der Kohlensäure, deren Aethyläther Ettling 1836 erhielt; der Borsäure und der Kieselsäure durch Ebelmen von 1844 an), oder von Säuren, die als an der Grenze zwischen unorganischen und organischen stehend betrachtet worden waren (der Cyansäure und der Cyanursäure z. B.; an Wurtz' 1848 begonnene Arbeiten, welche auch so viele Umwandlungsproducte des cyansauren Aethyls kennen lehrten, ist hier zu erinnern), oder von Säuren von unbezweifelt organischer Natur, und Aether von dieser Art wurden auch als natürlich vorkommende aufgefunden (das salicylsaure Methyl im Gaultheriaöl durch Cahours 1843). — Darauf, wie von 1837 an für sauerstoffhaltige und für sauerstofffreie Aether die Ersetzbarkeit darin enthaltenen Wasserstoffs durch Chlor und die dabei entstehenden Producte, zunächst durch die Untersuchungen von Malaguti, Laurent, Reg-

nault erkannt wurden, komme ich hier nicht noch einmal zurück, und die S. 693 f. gemachten Angaben über die Darstellung von Alkoholen sich ableitender Verbindungen, welche im Vergleiche zu anderen an der Stelle von Sauerstoff in den letzteren Schwefel enthalten, kann ich auch hier nicht durch speciellere bezüglich solcher schwefelhaltiger Körper vervollständigen, die sich den s. g. zusammengesetzten Aethern zur Seite stellen.

Als den zuerst nur aus künstlicher Darstellung derselben bekannten s. g. zusammengesetzten Aethern analoge Verbindungen waren auch schon seit längerer Zeit gewisse natürlich vorkommende Körper betrachtet worden: die Fette durch Chevreul seit 1823 in der Weise, daß sie aus einer wasserfreien Säure und einer Substanz zusammengesetzt seien, welche bei der Ausscheidung unter Aufnahme von Wasser als Glycerin zum Vorschein komme; aber spät erst gelang die künstliche Darstellung auch solcher Körper (Pelouze und Gélis die des Butyrins 1843). Die Betrachtung des Glycerins als eines dem Weingeist zu vergleichenden Körpers wurde unterstützt durch die Darstellung zusammengesetzterer Säuren von dem ersteren aus, welche bereits länger bekannten von dem Weingeist sich ableitenden vergleichbar seien: so der von Pelouze erhaltenen Glycerinschwefelsäure (1836) und Glycerinphosphorsäure (1845). Die einzelnen vor 1853 über das Glycerin veröffentlichten Arbeiten, die bis dahin über seine Constitution und die Beziehung der mit Säuren in den Fetten vereinigten Substanz zu ihm aufgestellten Ansichten kann ich hier nicht besprechen, und einiges wichtigere seit 1853 über diesen Gegenstand Erforschte steht mit dem Aufkommen allgemeinerer Vorstellungen zu jener Zeit in so engem Zusammenhang, daß ich in dem folgenden Abschnitte darauf wie auf die Erkenntniß s. g. mehratomiger Alkohole überhaupt einzugehen habe.

Bis dahin muß ich auch die Berichterstattung darüber verschieben, wie die Isolirung der als Radicale in den s. g. einatomigen Alkoholen angenommenen Kohlenwasserstoffe realisirt

wurde. Aber einige Angaben über das Bekanntwerden von Körpern, welche aus diesen Radicalen und Metallen bestehen, haben hier ihre Stelle zu finden. Die später so zahlreich gewordene Reihe dieser Körper eröffnete das Kakodyl; Bunsen's Untersuchungen der Substanzen, welche sich als Verbindungen des als Kakodyl benannten Radicals auffassen ließen, und daß die Abscheidung des letzteren 1840 gelang, hatte ich bereits S. 624 zu besprechen; als aus Methyl und Arsen bestehend deutete diesen Körper zuerst Kolbe 1848. In dem folgenden Jahr entdeckte Frankland die Methyl- und die Aethylverbindung des Zinks (Genaueres über solche Verbindungen des Zinks theilte er von 1852 an mit) und sah er die Existenz ähnlicher Verbindungen noch anderer Metalle voraus. 1850 lehrten Löwig und Schweizer, daran anschließend 1851 und 1852 Landolt derartige Verbindungen des Antimons kennen; 1852 veröffentlichten Frankland, Cahours und Riche, Löwig unabhängig unter einander ihre Untersuchungen über die des Zinns, und der Letztere 1853 auch über die des Blei's ausgeführte (die Kenntniß der letzteren förderte dann wieder Buckton 1858); über die Verbindungen des Arsens gaben die von Landolt und von Cahours und Riche 1853 und 1854, die von Baeyer 1858 bekannt gemachten Arbeiten Aufschluß. Dem, was von 1852 an Frankland und Andere bezüglich der Existenz von Substanzen gefunden hatten, die als solche Verbindungen des Quecksilbers enthaltend anzusehen waren, fügte Buckton 1858 die Isolirung des Quecksilberäthyls und des Quecksilbermethyls hinzu, und in dem letzteren Jahre wurden auch Verbindungen von Alkoholradicalen mit Alkalimetallen durch Wanklyn bekannt. Einigen dieser aus Alkoholradicalen und Metallen bestehenden Verbindungen (nicht alle Arbeiten, nicht alle Forscher konnten hier namhaft gemacht werden, welchen die bis zu 1858 erworbene Kenntniß über dieselben zu verdanken war) ließen durch den Nachweis gewisser Aehnlichkeit in dem Vermögen, sich mit Anderem zu vereinigen, die durch Wöhler von 1851

an über das (von ihm 1840 dargestellte) Tellueräthyl und 1853 über das (von Löwig 1836 erhaltene) Selenäthyl ausgeführten oder veranlaßten Untersuchungen auch diese Verbindungen an die Seite treten.

Die verschiedenen im Laufe der Zeit entdeckten Alkohole, namentlich die mit dem Weingeist sich in Eine Reihe stellenden gaben auch Ausgangspunkte ab für die Darstellung verschiedener Kohlenwasserstoffe, welche zu den betreffenden Alkoholen in derselben Beziehung stehen, wie das ölbildende Gas zu dem Weingeist. Von der Entdeckung dieses Gases und seiner Chlorverbindung war S. 303 die Rede gewesen, von der Erkenntniß der Zusammensetzung des ersteren S. 292 ff. und 531; bezüglich der Zusammensetzung der letzteren, des Aethylenchlorids bestätigten Dumas 1831 und Regnault 1835 die Richtigkeit der schon frühe für sie gemachten, nachher bestrittenen Annahme. Regnault lehrte damals auch die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dieser Verbindung kennen (vgl. S. 574), und 1838 die von ihr aus entstehenden Chlorsubstitutionsproducte, welche von so großer Bedeutung gewesen sind in der Entwickelung der Substitutions- und Typentheorie (vgl. S. 614) und zusammen mit den 1839 von demselben Forscher erhaltenen Substitutionsderivaten des Aethylchlorürs für die Erkenntniß wichtiger Isomerien (darüber hinaus, daß Wurtz 1857 und Geuther 1858 bei Behandlung des Aldehyds mit Phosphorsuperchlorid die mit dem Aethylenchlorid isomere, von dem Ersteren als Aethylidenchlorid benannte Substanz fanden, deren Identität mit dem ersten der durch Regnault aus Aethylchlorür erhaltenen Substitutionsderivate Beilstein 1859 nachwies, kann ich hier bezüglich des Bekanntwerdens mit isomeren Aethylen- und Aethylidenverbindungen keine Angaben machen). Solche Kohlenwasserstoffe, aus derartigen Alkoholen oder in anderer Art dargestellt, vergrößerten die Zahl der Verbindungen, für welche ersehen wurde, daß sie in dem Verhältnisse der Polymerie zu einander stehen (die Existenz metamerer Glieder dieser Reihe von Kohlenwasserstoffen ergab sich erst nach

der Zeit, auf welche hier die Betrachtung zu beschränken ist); davon, daß für die Erkenntniß der Polymerie das Bekanntwerden eines zu dem ölbildenden Gas in diesem Verhältnisse stehenden Kohlenwasserstoffs von Wichtigkeit war: des von Faraday 1825 mit Bestimmtheit unterschiedenen, später als Butylen benannten, war schon S. 559 f. zu sprechen.

Unter den Producten, welche sich bei der Zersetzung von fettem Oel durch starke Hitze bilden, unterschied damals Faraday außerdem auch den, von Mitscherlich nach der Darstellung desselben aus Benzoësäure 1833 als Benzin bezeichneten und von da an eingehend untersuchten Kohlenwasserstoff (auch Peligot erhielt denselben bald nach Mitscherlich aus Benzoësäure): den Anfangspunkt einer wichtigen Reihe von Verbindungen, in die als zugehörige Glieder zunächst Gerhardt und Cahours 1840 die aus Cuminsäure dargestellte und als Cumen bezeichnete Substanz (sie war schon 1837 durch J. Pelletier unter den bei Destillation des Harzes der Seefichte entstehenden Producten unterschieden worden), 1841 die im Römisch-Kümmelöl enthaltene und als Cymen benannte treten ließen, welchen dann noch das (zuerst von Pelletier 1837 in der eben angegebenen Weise, nachher von Anderen aus anderen Körpern, u. a. aus dem Tolubalsam erhaltene und als Toluin bezeichnete) Toluol und das (von Cahours 1850 unter den Destillationsproducten des Holzes gefundene) Xylol angereiht wurden. Das Vorkommen verschiedener solcher Kohlenwasserstoffe in dem Steinkohlentheer erwies Mansfield 1848; die Synthese höherer Glieder der mit dem Benzol beginnenden Reihe von Kohlenwasserstoffen von diesem aus und die Erkenntniß der möglichen Isomerien gehört einer späteren als der hier zu betrachtenden Zeit an. — Unter den Producten der Destillation der Steinkohlen unterschied Garden 1820 die von Kidd 1821 ebenda gefundene und als Naphtalin benannte Substanz, welche später oft der Gegenstand chemischer Arbeiten war: u. A. 1826 für Faraday und von 1832 an für Laurent, welcher in den nachfolgenden Jahren viele der von dem Naphtalin

sich ableitenden Substanzen entdeckt und untersucht hat, die für die Ausbildung der Substitutionstheorie von besonderer Wichtigkeit gewesen sind (vgl. S. 605 f. und 614); für Kohlenwasserstoffe gleichen Ursprungs fand Fritzsche 1857 die Befähigung, mit Pikrinsäure Verbindungen einzugehen. Als eines der Producte der trockenen Destillation von Körpern organischen Ursprungs unterschied Reichenbach von 1830 an das als Paraffin bezeichnete, für welches erst spät erkannt wurde, daß es aus verschiedenen aber ähnlichen Kohlenwasserstoffen gemengt ist.

Eine Fülle isomerer Verbindungen ergaben die über Terpentinöl (daß die Erkenntniß der Zusammensetzung desselben von Bedeutung war für die Beurtheilung, was die organischen Verbindungen charakterisire, hatte ich bereits S. 545 f. zu erwähnen) und ähnliche flüchtige Oele ausgeführten Untersuchungen; wenige nur unter diesen sind genannt, wenn ich an die von Dumas 1832, von Blanchet und Sell 1833, von Soubeiran und Capitaine und von H. Sainte-Claire Deville 1839 und 1840, von Berthelot 1852 und in den nächstfolgenden Jahren veröffentlichten erinnere, aber mehr von ihnen darf ich hier nicht aufzählen noch besprechen, wie die Unterscheidung einzelner Glieder dieser Gruppe von Isomeren bei genauerer Erforschung der physikalischen Eigenschaften derselben und des chemischen Verhaltens (namentlich auch des gegen Chlorwasserstoff; den s. g. künstlichen Campher aus Terpentinöl hatte zuerst Kindt 1803 erhalten) vorschritt. — Für viele Kohlenwasserstoffe konnte ich die Arbeiten, welche sie zuerst oder erheblich besser kennen lehrten, hier nicht namhaft machen, für mehrere in späterer Zeit wichtig gewordene nicht darauf hinweisen, welche Wahrnehmungen und Angaben bezüglich ihrer schon früher gemacht waren (für den durch Berthelot von 1859 an untersuchten, als Acetylen bezeichneten z. B. bereits 1836 durch E. Davy, welcher ihn als Product der Einwirkung von kohlenstoffhaltigem Kalium auf Wasser erhalten hatte); aber es drängt, diese Uebersicht ihrem Ende zuzuführen, welche ohnehin schon weit über das beabsichtigte Maß ausgedehnt geworden ist und die auch nur an-

nähernd gleichförmig ausfallen zu lassen mir immer weniger gelingen will.

Des Bekanntwerdens mit einigen Classen organischer Verbindungen ist jedoch noch zu gedenken, zunächst des mit den organischen Basen. Die erste derselben wurde bei einer Untersuchung des Opiums durch Sertürner bereits 1805 aufgefunden und als eine ihrem Verhalten nach den Alkalien ähnliche Substanz erkannt; aber unberücksichtigt blieb zunächst, was er darüber angegeben hatte, und erst 1817 brachte er bei den Chemikern das Morphium zur Beachtung: die Pflanzenbase, welche die jetzt nur schwer zu übersehende Reihe in den nächstfolgenden Jahren und später dazu entdeckter ähnlicher Körper eröffnete. Man wird hier nicht eine Liste der einzelnen mit Angabe, von wem und wann sie entdeckt wurden, erwarten, aber auch nicht, daß die Namen J. Pelletier und Caventou hier unerwähnt bleiben: die Namen der Forscher, welche zunächst auf dem von Sertürner eröffneten Wege gemeinsam weiter vorschreitend eine größere Zahl von Pflanzenbasen, darunter 1818 das Strychnin, 1820 das Chinin und das Cinchonin kennen lehrten. Die Elementarzusammensetzung solcher Basen und ihrer Verbindungen zu bestimmen, war eine bald und oft in Angriff genommene Aufgabe; unter den früheren in dieser Richtung ausgeführten Arbeiten gehören wohl die von Pelletier und Dumas 1823, von Liebig 1831, von Regnault 1838 veröffentlichten zu den bemerkenswertheren. Auf eine Vorstellung, welche man früher bezüglich der Constitution dieser Körper hatte: daß in den letzteren Ammoniak enthalten und der die basischen Eigenschaften bedingende Bestandtheil sei, war bereits S. 613 Bezug zu nehmen; aber diese Ansicht war keine allgemein getheilte, namentlich durch Liebig seit 1831 angezweifelt. Spät erst kam man zur Kenntniß solcher, unter Freiwerden sauerstofffreier Basen vor sich gehender Spaltungen, wie sie durch Gerhardt's Versuche über die Entstehung des Chinolins aus verschiedenen Pflanzenbasen 1842, durch Rochleder's Arbeiten über das Caffeïn 1849 und 1850, von dem letzteren Jahr an

durch mehrfache das Piperin betreffende Untersuchungen u. a. nachgewiesen wurden.

Als künstlich darstellbar und zwar aus Materialien, die nicht selbst schon mit basischen Eigenschaften begabt sind, waren indessen schon vorher organische Basen erkannt worden: von 1826 an, wo Unverdorben unter den Producten der trockenen Destillation thierischer Substanzen und des Indigo's eigenthümliche derartige Basen auffand. — Unter diesen Producten des Indigo's unterschied Unverdorben damals eine als Krystallin bezeichnete Base, und unter den von ihm in dem Steinkohlentheer gefundenen Runge 1834 eine ähnliche als Kyanol benannte; auf die Identität des von Fritzsche 1840 in etwas anderer Weise aus Indigo erhaltenen Anilins mit dem Krystallin machte Erdmann sofort aufmerksam, und Fritzsche nach der Darstellung des s. g. Benzidams aus Nitrobenzol durch Zinin 1842 (vgl. S. 674) auf die Identität dieser Base mit dem Anilin. Daß auch das Kyanol mit den zuletzt genannten Körpern identisch ist, stellte A. W. Hofmann 1843 fest, und mit diesem Jahre begann für diesen Forscher die ausdauernd fortgesetzte Beschäftigung mit dem Anilin, die Entdeckung und Untersuchung zahlreichster Derivate desselben. Eingehender kann ich das Vorschreiten dieser Untersuchungen hier nicht verfolgen, welche für die reine Chemie von so hoher Wichtigkeit geworden sind (an Das, was sie 1845 für die Befestigung der Substitutionstheorie brachten, hatte ich S. 623 zu erinnern; Anderes wird in dem folgenden Abschnitt in Betracht kommen), specieller auch nicht die von anderen Chemikern ausgeführten Arbeiten besprechen, welche in der nämlichen Richtung vorzugsweise Erhebliches ergaben: zu bereits bekannten von dem Ammoniak sich ableitenden Verbindungen vergleichbare dem Anilin entstammende kennen lehrten (als den Amiden und Aminsäuren vergleichbare z. B. Gerhardt's 1845 begonnene Arbeiten die Anilide, die von Gerhardt und Laurent 1848 veröffentlichten die Anilsäuren) oder die Existenz isomerer Körper außer Zweifel stellten, deren genügende Deutung späterer Zeit vorbehalten

blieb (daß z. B. zu dem durch Hofmann und Muspratt 1845 dargestellten Nitranilin, welches das erste Beispiel eines basischen Nitro-Substitutionsderivates abgab, Arppe 1854 ein isomeres erhielt) u. s. w. Und noch weniger darf ich dann dabei verweilen, über die Entwickelung der Anwendung von Anilinderivaten in der Technik zu berichten: welche frühere Wahrnehmungen über die Bildung von Farbstoffen von dem Anilin aus schon in der hier zu betrachtenden Zeit gemacht waren und wie die Darstellung solcher Farbstoffe gegen das Ende dieser Zeit die Bedeutung zu gewinnen begann, zu welcher sie bald gelangte.

Mit dem Anilin, mit den in gleicher Weise aus den Nitro-Substitutionsproducten anderer Kohlenwasserstoffe als dem Benzol abzuleitenden Basen wurden künstliche organische Basen bekannt, die — im Gegensatze zu den zuerst entdeckten s. g. Pflanzen-Alkaloïden — auch flüchtige sind. Flüchtige Basen, welche die Natur sich bilden läßt, waren übrigens auch bereits gefunden: als die erste derselben das Coniin durch Geiger 1831. Rascher als die Zahl der letzteren wuchs jedoch die der künstlich darzustellenden. Was Unverdorben (vgl. S. 701) 1826 namentlich in Beziehung auf eine als Odorin benannte in dem flüchtigen Thieröl vorkommende Base erkannt hatte, fand beträchtlichste Erweiterung durch Anderson's 1846 begonnene Untersuchungen, die dann eine größere Anzahl von Basen verschiedener Reihen als aus diesem Rohmaterial zu gewinnende nachwiesen. Diese Untersuchungen, dann die von 1855 an durch C. G. Williams ausgeführten trugen auch wesentlich zu der Kenntniß der bei der Destillation von Steinkohlen entstehenden verschiedenartigen Basen bei; auch des Letzteren 1854 veröffentlichter Arbeit über die in den Destillationsproducten bituminöser Schiefer enthaltenen Basen mag hier gedacht werden.

Aber mehr darf ich hier wiederum nicht bringen bezüglich des Bekanntwerdens mit dem Vorkommen, mit der Bildungsweise von Gliedern der uns jetzt beschäftigenden Classe organischer Verbindungen, und Nichts über die Erkenntniß der Beziehungen

zwischen den in so verschiedenen Weisen erhaltenen basischen Substanzen, über die Gewinnung solcher mittelst anderer Processe, als der hier in Erinnerung gebrachten: über die Auffindung so mannigfaltiger Verfahren welche außerdem für die künstliche Darstellung organischer Basen in Anwendung gekommen sind. Wie die s. g. substituirten Ammoniake durch Wurtz und durch Hofmann 1849 entdeckt und auch länger bereits bekannte Basen als diesen zugehörig gedeutet wurden, werde ich in dem folgenden Abschnitte zu besprechen haben, um der Tragweite willen, welche dieser Vermehrung des chemischen Wissens für die Erfassung allgemeinerer Ansichten zukam; Dem, was wir Hofmann bezüglich der Bekanntschaft mit den verschiedenen Arten s. g. substituirter Ammoniake verdanken, fügte Derselbe 1851 auch die mit den künstlich dargestellten s. g. Ammoniumbasen hinzu, und die 1858 von ihm gegebene Deutung gewisser schon vorher (zuerst durch Cloëz 1853 als Producte der Einwirkung von Ammoniak auf die Chlor- oder Bromverbindung des Aethylens) bekannt gewordener Basen als Diamine befestigte er durch die von da an ausgeführten Arbeiten, welche diese Art organischer Basen bei den Chemikern zur Anerkennung brachten. In dem folgenden Abschnitte habe ich auch Bezug zu nehmen auf die durch P. Thenard 1845 eingeleitete Bekanntschaft mit Basen, welche keinen Stickstoff aber dafür Phosphor enthalten; hier ist zu erinnern an die durch Cahours und Hofmann von 1855 an über solche Verbindungen veröffentlichten Untersuchungen, welche über die ersteren umfassendere Auskunft gaben.

Mehr noch, als es bei den der vorliegenden Arbeit gezogenen Grenzen für viele Theile dieser Uebersicht zu rügen ist, würde ich das Zulässige überschreitend in die Angabe von Einzelheiten hineingerathen, wollte ich darüber berichten, wie in der hier zu betrachtenden Zeit verschiedene Zuckerarten, dem Stärkmehl nahe stehende Naturproducte und andere sich anreihende, unter sich ähnliche Körper unterschieden worden sind, wie von ihnen, von der Cellulose u. a. aus eine große Zahl von Derivaten dargestellt worden ist, und wie auch die, solche Verbind-

ungen umfassende Abtheilung des chemischen Wissens beträchtlichste Erweiterung erfuhr; dabei verweilen darf ich nicht, welche Wichtigkeit auch vielem jene Substanzen Betreffenden zukommt und gäbe es selbst noch mehrere von ihnen aus erhaltene Präparate, die so viel Aufsehen erregten, wie das Pyroxylin, welches Schönbein 1845 entdeckte und dessen Bereitung 1846 auch Böttger und Otto auffanden. — Dasselbe gilt für andere Abtheilungen der organischen Chemie, in welche die der letzteren angehörigen Verbindungen außer auf Grund des chemischen Charakters auch auf andere Eigenschaften, das Vorkommen und die Verwendbarkeit hin zu ordnen sich von früher her so hartnäckig erhalten hat. Es gilt u. A. für die Farbstoffe, wie wichtig auch die sie betreffenden und von ihnen ausgehenden Untersuchungen für die Ausbildung der Chemie geworden sind. Aber wie wäre es möglich, hier zusammenzustellen, was zu den Arbeiten von Chevreul (1807 und 1808), von Crum (1823), von Berzelius (1826), von Dumas (schon 1822, namentlich 1833 und 1836) über die Natur und die Abkömmlinge des Indigo's die von Erdmann (von 1839 an) und die von Laurent (seit 1840) an Reichthum der Kenntnisse über Verbindungen, die von dieser Substanz sich ableiten, hinzugefügt haben, oder auch nur so wie eben die wichtigeren unter den bezüglich der Krapp-Farbstoffe (von welchen das Alizarin durch Colin und Robiquet 1826 isolirt wurde) ausgeführten Untersuchungen zu nennen, oder aus der größeren Zahl von Arbeiten, welche die aus Flechten zu erhaltenden Farbstoffe zum Gegenstande hatten, außer den durch Robiquet (er lehrte 1829 das Orcin und das Orceïn kennen), durch Kane (1840), durch Stenhouse (1848 und 1849) veröffentlichten noch aller derjenigen zu gedenken, die wesentlich zu der Erforschung der Bildung und der Natur dieser Farbstoffe beigetragen haben; der Erfolg eines solchen Versuches würde nothwendig ein ganz un-
ügender sein, wenn nicht in einer für hier allzu weitläufigen
e die Fortschritte, welche jede spätere Untersuchung im Ver-
e zu den früheren brachte, mindestens angedeutet wären.

Wo es so schwer fällt, sich der Angabe von Einzelheiten zu enthalten, und das weitere Eingehen auf solche doch unzulässig ist, stehe ich besser davon ab, die hier versuchte Uebersicht einiger wichtigeren Fortschritte der Chemie bis um 1858 vervollständigen zu wollen. Was ihr, so wie sie hier vorliegt, fehlt und daß ihr namentlich Vollständigkeit und Gleichmäßigkeit abgehen, ist mir selbst wohl ersichtlich; aber ich will bei nochmaliger Hervorhebung der Schwierigkeiten, die ihr mit Recht vorzuwerfenden Mängel zu vermeiden, nicht verweilen.

Die vorstehende Uebersicht erstreckte sich, wenn gleich zwischendurch auf theoretische Lehren Bezug zu nehmen war, überwiegend auf solche Erweiterungen des chemischen Wissens, welche direct aus experimentalen Forschungen hervorgingen. Allgemeinere Ansichten, welche früher über die Constitution hier erwähnter Körper aufgestellt wurden und zu Anerkennung kamen, sind bereits in vorhergehenden Abschnitten besprochen worden, und das da darüber Mitgetheilte findet theilweise durch das in diese Uebersicht Aufgenommene Ergänzung, ohne daß jedoch über alle in dieser Beziehung vorgebrachten Betrachtungen, welche den bereits ausführlicher erörterten nachfolgten, hier hätte berichtet werden können. Vollständig kann Dieses auch jetzt nicht geschehen. Vollständigkeit kann ich weder anstreben in dem Eingehen darauf, wie an ältere Vorstellungen erinnernde über die Constitution der organischen Verbindungen in späterer Zeit wieder versucht wurden (an die S. 550 f. besprochenen erinnernde z. B. noch 1839 durch Persoz), noch in speciellerer Verfolgung, welche Vergleichungen zwischen verschiedenen Körpern beachtungswerthe Beziehungen für dieselben ersehen ließen (Vergleichungen zwischen schwefelfreien und schwefelhaltigen Verbindungen z. B. in anderer Art, als zunächst innerhalb der unorganischen Chemie durch Nebeneinanderstellung von Sauerstoff- und Schwefelverbindungen geschehen war: innerhalb der organischen Chemie nämlich auch in der durch Mitscherlich 1833 angebahnten, durch Gerhardt und Chancel 1852, durch Kolbe namentlich

1860 weiter entwickelten Weise, gewisse Verbindungen als in derselben Beziehung zu der Kohlensäure wie andere zu der Schwefelsäure stehend zu betrachten). Vieler solcher Ansichten kann ich, wo sie überhaupt in dem Folgenden Erwähnung finden, nur im Vorbeigehen gedenken; für ausführlichere Darlegung muß ich mich auf die Lehren beschränken, welche nach der Aufstellung der Radical- und dann der Substitutions- und [illegible] Typentheorie von ganz besonderem Einfluß auf die Meinungen der Chemiker waren, und auf die Heranbildung der Vorstellungen, die in unserer Zeit vorzugsweise Geltung haben.

Herausbildung der neueren Lehren über die chemische Constitution der Körper.

Ich habe in einem früheren Abschnitt (S. 582—631) darüber berichtet, wie um 1840 die vorher bezüglich der Constitution der unorganischen Verbindungen geltenden Ansichten und die in Uebereinstimmung mit denselben für die organischen Verbindungen entwickelte Radicaltheorie bestritten wurden. An das bis dahin Dargelegte haben wir hier wieder anzuknüpfen.

Bei einem Einverständnisse der Chemiker darüber, wie die Constitution der unorganischen Verbindungen aufzufassen sei, bei der Anerkennung, daß die organischen Verbindungen als in derselben Weise, wie die unorganischen, constituirt zu betrachten seien, namentlich in den ersteren jedoch Atomgruppen, zusammengesetzte Radicale in ebensolcher Weise in die Zusammensetzung eingehen, wie elementare Atome in die der letzteren, — unter diesen Voraussetzungen war eine, der der unorganischen Verbindungen entsprechende Betrachtung und Classification auch der organischen zu erwarten gewesen, und daß dieses Ziel ein mit der Zeit erreichbares sein werde, hatten die Vertreter der Radicaltheorie bei der, S. 564 ff. besprochenen Entwickelung derselben gehofft, wenn auch zunächst nur für einen verhältnißmäßig kleinen Theil der organischen Verbindungen es als ermittelbar erschien, welche Radicale in ihnen anzunehmen seien, und selbst hier verschiedene Annahmen in dieser Beziehung sich

gegenüberstanden. Abgesehen davon, daß auch für die unorganischen Verbindungen die älteren Lehren über die näheren Bestandtheile derselben in Zweifel gezogen wurden, war der Radicaltheorie, so wie diese zuerst erfaßt und vorgebracht war, das bezüglich der Substitution Erkannte entgegengetreten, und auf das Letztere die Darlegung der Beziehungen der verschiedenen Verbindungen und namentlich der organischen, die Classification derselben zu gründen, wurde angestrebt. Für Diejenigen, welche in der von der Radicaltheorie eingeschlagenen Richtung zu beharren für das Richtige hielten, wurde eine Berücksichtigung Dessen, was Substitutionsvorgänge lehren, nothwendig; Diejenigen, welche der Radicaltheorie bestritten, daß sie in der für sie versuchten Weise eine Grundlage für die Betrachtung der organischen Verbindungen abzugeben vermöge, mußten andererseits zugestehen, daß Atomgruppen an die Stelle von einfachen Atomen in Verbindungen eintreten, daß sie für den Aufbau von Verbindungen wie einfache Atome wirken können. Dem, was hierüber für die Cyanverbindungen als bewiesen, für die Ammoniumverbindungen als wahrscheinlich anzusehen war, fügte sich jetzt namentlich noch Solches hinzu, was die Untersuchungen über die Einwirkung gewisser unorganischer Säuren auf organische Substanzen ergaben: Untersuchungen wie die von Mitscherlich 1833 mit der Erforschung der Einwirkung der Salpetersäure, der Schwefelsäure auf das Benzol begonnenen, welche diesen Chemiker 1834 urtheilen ließen, daß in solchen Fällen unter Vereinigung von Wasserstoff aus der organischen Substanz und von Sauerstoff aus der angewendeten Säure zu austretendem Wasser das in beiden Körpern außerdem Enthaltene sich zu einer besonders innigen Verbindung vereinige; wenn solche Verbindungen zunächst noch meistens als aus einem organischen Oxyd und einer Säure des Stickstoffs oder des Schwefels bestehend angesehen wurden, so kam doch bald, von 1839 an, zunächst durch Dumas und durch Gerhardt, auch die andere Vorstellung in Anwendung: die, daß in jenen Verbindungen Wasserstoff durch Untersalpetersäure oder schweflige

Säure, oder doch durch Atomgruppen von der Zusammensetzung dieser Säuren substituirt sei, und die Zahl der bekannten Fälle, in welchen diese Betrachtungsweise sich als eine mit dem sonst bezüglich der Substitutionen Erkannten in Einklang stehend erwies, wuchs nun rasch. Daß zusammengesetzte Körper existiren, welche sich nach Art der einfachen verhalten und namentlich wie diese Wasserstoff in Verbindungen nach dem Aequivalentverhältnisse ersetzen können, wurde nicht nur von den Vertretern der Radicaltheorie sondern auch von den Vertretern der Substitutionstheorie und der in Anknüpfung an diese versuchten Systeme angenommen; aber darüber, in welchem Umfange man solche Annahmen machen dürfe, gingen die Ansichten der verschiedenen Chemiker sehr auseinander.

Bei der Darlegung der Typentheorie 1840 erkannte auch Dumas es noch an, daß Atomgruppen sich wie elementare Atome verhalten können (vgl. S. 618), und Zugehörigkeit an denselben Typus nahm er da auch für solche Verbindungen an, deren eine ein zusammengesetztes Radical (Ammonium z. B.) an der Stelle eines Elementes (Kalium) in der anderen enthalte. Aber es blieb, bei den da gegen die bisherige Vorstellung von zusammengesetzten Radicalen erhobenen Bedenken, zweifelhaft, wann man für die Classification nach Typen — wo die Zahl der zu einem Atom der Verbindung zusammengetretenen einfachen oder sich so wie einfache verhaltenden Atome in Betracht kam — mehrere elementare Atome als zusammen für Ein elementares zählend anzusehen habe, und es hatte diese Unsicherheit gewiß Antheil daran, daß die, immer nur an wenigen Beispielen erläuterte Auffassung gewisser Verbindungen als demselben molecularen oder chemischen Typus zugehöriger Körper niemals in ausgedehnterer Weise, zum Ordnen wenigstens des größeren Theiles der verschiedenen Verbindungen, versucht wurde; als verschiedenen Typen zugehörig wären zudem solche Körper — die verschiedenen Alkohole z. B., die ihnen entsprechenden Säuren u. a. — zu betrachten gewesen, die eine große Analogie des Verhaltens zeigen und für welche Dies

auch in der früheren Anschauung derselben als analoger Verbindungen ähnlicher, wenn auch verschieden zusammengesetzter Radicale Ausdruck gefunden hatte. — Die Vortheile dieser Anschauungsweise mit Dem, was die Substitutionslehre an Abänderung derselben nöthig gemacht habe, zu vereinigen suchte Laurent's Theorie der organischen Verbindungen in der Beziehung der letzteren auf wirklich existirende oder doch als existenzfähig vorauszusehende Kohlenwasserstoffe in der S. 610 f. besprochenen Weise, wobei ein analoges Verhalten verschieden zusammengesetzter Kohlenwasserstoffe hinsichtlich der für sie möglichen Veränderungen und des Ueberganges in andere, von ihnen sich ableitende und selbst wieder analoge Verbindungen angenommen wurde, wie auch bald, daß eine beschränkte Anzahl von einfacher zusammengesetzten Atomgruppen Wasserstoff in dem s. g. Fundamental-Radical oder Stammkern ersetzen könne. Zustimmung einer größeren Zahl von Chemikern fand indessen auch diese Theorie nicht, an welche sich dafür, daß die verschiedenartigen organischen Substanzen ihr gemäß classificirt werden können, noch die S. 620 erwähnte, bald auch weiter ausgebildete von den gepaarten Verbindungen anschloß; wie jene Theorie in der ersten Zeit nach der Aufstellung derselben von Vertretern der älteren Richtung beurtheilt wurde, war S. 611 anzugeben; was von ihr in Dumas' Typentheorie Verwerthung fand, ließ in der hier ihm gegebenen Darlegung mehr von der ursprünglichen Auffassung Laurent's wegsehen als daß es auf sie hingewiesen hätte; noch nachdem L. Gmelin bei der letzten von ihm bearbeiteten Auflage seines Handbuches der Chemie (dessen die organische Chemie umfassende Abtheilung von 1847 an veröffentlicht wurde) die Kerntheorie Laurent's dazu, die organischen Verbindungen einzutheilen und zu ordnen, als die geeignetste befunden und benutzt hatte, wurde dieselbe doch nur verhältnißmäßig wenigen Chemikern zu einer vertrauten, mit gleicher Ueberzeugung angenommene Lehre.

Wenn hier von Vertretern der Substitutionstheorie das Vorhandensein von Atomgruppen, welche sich einfachen Atomen

ähnlich verhalten, zugestanden wurde, so blieb doch auf jener Seite bestritten, daß solche zusammengesetzte Radicale, wie sie die Radicaltheorie vorher vielfach angenommen hatte: das Acetyl, das Aethyl u. s. w. in Verbindungen als abgeschlossene Theile der letzteren wirklich vorhanden seien. Unter Beibehaltung der Vorstellung, daß Radicale in diesem Sinn existiren, hatte Berzelius seine früheren Annahmen darüber, welche Atomgruppen als solche Radicale in gewissen Verbindungen enthalten seien, fallen gelassen: die (wasserfrei gedachte) Essigsäure z. B. nicht mehr als eine Sauerstoffverbindung des Acetyls, als $(C^4H^3)O^3$ gedeutet, sondern als eine Sauerstoffverbindung des Kohlenstoffs mit welcher ein Kohlenwasserstoff gepaart sei, als Methyl-Oxalsäure $C^2H^3 . C^2O^3$ (vgl. S. 622). Von Dem, was die frühere Radicaltheorie an Einfachheit, an Uebersichtlichkeit der Betrachtungsweise gewährt hatte, war damit viel verloren gegangen; Dies unter Beibehaltung der Grundbegriffe jener Theorie wieder zu gewinnen und dabei dem bezüglich der Substitutionen Erkannten Rechnung zu tragen wurde auch versucht, so namentlich 1850*) in Kolbe's Annahme gepaarter Radicale. Wiederum wurde hier die Essigsäure als aus Sauerstoff O^3 einerseits und dem damit Vereinigten, C^4H^3, als dem zweiten näheren Bestandtheil andererseits zusammengesetzt aufgefaßt, dieser, das s. g. Acetyl aber als aus Methyl C^2H^3 und Kohlenstoff C^2 gepaart, so daß der letztere ausschließlich den Angriffspunkt für die Verwandtschaftskräfte des Sauerstoffs, des Chlors u. s. w. biete; in entsprechender Weise wurde für andere, der Essigsäure analog sich verhaltende Verbindungen die Zusammensetzung der in ihnen anzunehmenden Radicale aufgefaßt, für die gepaarten Radicale Substituirbarkeit des in dem Paarling, für die als nicht gepaart angesehenen (die Alkohol-) Radicale Substituirbarkeit des in ihnen enthaltenen Wasserstoffs durch Chlor u. a. als möglich anerkannt, und die auf Grund solcher Annahmen und der Er-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXV, S. 211, Bd. LXXVI, S. 1.

wägung, welche so construirte Radicale in verschiedenen Substanzen vorauszusetzen seien, erzielte übersichtlichere Betrachtung einer großen Anzahl von Verbindungen dadurch noch erweitert, daß dem Schwefel eine ähnliche Befähigung wie dem Kohlenstoff: durch Vereinigung mit Paarlingen zusammengesetzte Radicale zu bilden, zugesprochen wurde.

Aber auch dieser Versuch, die Radicaltheorie in einer, möglichst an die früheren Vorstellungen noch anschließenden Weise aufrecht zu halten, fand die Zustimmung der Chemiker im Allgemeinen nicht. Der Glaube an die Existenz solcher zusammengesetzter Radicale, wie sie früher und da noch angenommen wurden, als abgeschlossener Bestandtheile von Verbindungen war erschüttert. Da, wo ein Theil einer Verbindung bei der Einwirkung derselben auf eine andere in diese, ein Element — Wasserstoff z. B. — in ihr ersetzend, eintritt, sahen damals schon Viele auch in solchen Fällen, wo vorher das Eintretende als einen besonderen Bestandtheil in der neu entstehenden Verbindung abgebend, als in der Form eines zusammengesetzten Radicals in ihr existirend betrachtet worden war, nur noch die Bildung einer Verbindung durch Vereinigung der beiden, bei der Einwirkung zweier Substanzen unter Ausscheidung gewisser Theile derselben (von Wasserstoff aus der einen und Sauerstoff aus der anderen in der Form von Wasser z. B.) übrig bleibenden Theile zu einem neuen, in sich ganz zusammenhängenden und nicht so, wie Dies früher gedacht worden war, gegliederten Körper; was in die Zusammensetzung des entstehenden Körpers als ein solcher übrig bleibender Theil einer Substanz (le reste oder le restant, wie Gerhardt zuerst, 1839 (vgl. S. 620), Das bezeichnet hatte, was später bei der weiteren Ausbildung der uns hier beschäftigenden Betrachtung von ihm als résidu, im Deutschen gewöhnlich als Rest benannt wurde) eingeht, konnte die Zusammensetzung eines bisher angenommenen Radicals besitzen, wurde aber nicht mehr in dem früheren Sinn eines solchen aufgefaßt, und je nach verschiedenen Bildungs-

weisen derselben Verbindung war diese als durch die Vereinigung verschiedener Reste entstanden anzusehen. — Mit der zunehmenden Anzweifelung der realen Existenz solcher Radicale verband sich der Zweifel daran, ob man überhaupt bezüglich der Anordnung der elementaren Atome in einem kleinsten Theilchen einer Verbindung Etwas erforschen könne, ob man bezüglich der in einer etwas complicirter zusammengesetzten Verbindung enthaltenen näheren Bestandtheile Etwas angeben, ob man überhaupt solche Bestandtheile in einer derartigen Verbindung annehmen dürfe. Jetzt bildete sich zu einer mit größerer Bestimmtheit vorgebrachten, mit mehr Nachdruck vertretenen Lehre Das aus, was schon vor und bald nach 1830 (vgl. S. 589) von Einigen behauptet worden war, was Baudrimont 1838*) als das Richtigere vertheidigt hatte: daß man ternäre Verbindungen (das s. g. Schwefelsäurehydrat z. B.) nicht als aus näheren Bestandtheilen (wasserfreier Säure und Wasser) zusammengesetzt sondern einfach durch die Angabe der Art und Zahl der darin enthaltenen elementaren Atome zu formuliren habe, was Dumas 1840 (vgl. S. 619) in der Auffassung, die kleinsten Theilchen von Verbindungen seien in sich geschlossene Ganze ohne solche binäre Gliederung, wie sie der electrochemischen Theorie gemäß angenommen werde, der letzteren gegenüber gestellt hatte. Der dualistischen Betrachtungsweise trat jetzt die unitarische entschiedener entgegen. Bald urtheilten Mehrere, Gerhardt voran, daß die Annahme, jede Verbindung füge sich aus zwei Bestandtheilen zusammen, eine irrige, daß die Vorstellung bestimmter näherer Bestandtheile in complicirter zusammengesetzten Verbindungen eine unbegründete, mindestens eine nicht zu beweisende noch durchzuführende sei. Daß er Baudrimont's Ansicht bis zu einem gewissen Grade theile, erklärte Gerhardt 1844 in der Einleitung zu seinem Précis de chimie organique, und seine Zustimmung zu der, die dualistische Betrachtungsweise bestreitenden Auffassung, jede

*) Introduction à l'étude de la chimie par la théorie atomique.

Verbindung sei ein Ganzes, eine Vereinigung von elementaren Theilchen, unter denen eines oder mehrere durch andere ersetzt werden können, ohne daß die Natur des ganzen Systemes dadurch verändert werde. Das neue System, welches zu Anerkennung zu bringen er bestrebt sei, charakterisirte er 1848 in dem Vorwort zu seiner Introduction à l'étude de la chimie par le système unitaire dahin, daß nach demselben alle Körper als aus Molecülen bestehend betrachtet werden, die in sich geeinte seien, mit einer Anordnung der darin enthaltenen elementaren Atome, welche eine bestimmte sei aber nicht in absoluter sondern nur in relativer Weise (als eine ähnliche in gewissen Verbindungen nach dem übereinstimmenden Verhalten der letzteren) erkannt werden könne.

In ausgesprochenstem Contraste dazu, wie man während längerer Zeit die näheren Bestandtheile gewisser complicirter zusammengesetzter Verbindungen zu kennen, oder doch wenigstens auf diese Erkenntniß hinarbeiten zu sollen glaubte, beurtheilten es nun hervorragende Förderer unserer Wissenschaft als das Richtigere, von Solchem, was doch nur zu Fictivem führe, ganz abzusehen, den Verbindungen die Formeln beizulegen, welche die Zusammensetzung der kleinsten Theilchen aus elementaren Atomen angeben ohne die Art der Gruppirung der letzteren ausdrücken zu wollen, und bei der Darlegung der Bildung, der Zersetzung von Verbindungen nur die factischen Beziehungen zwischen den dabei in Betracht kommenden Substanzen hervortreten zu lassen. An die Stelle des früheren Strebens, die rationellen Formeln der Verbindungen aufzusuchen und von ihnen für die Erklärung der chemischen Vorgänge Gebrauch zu machen, trat jetzt wieder zunehmende Benutzung der empirischen Formeln. Für die Hervorhebung des Gemeinsamen bei Veränderungen analoger Substanzen unter denselben Umständen diente dann bald der häufigere Gebrauch allgemeiner Formeln, $C^mH^nO^c$ z. B., wo neben der Angabe gewisser numerischer [...]hungen zwischen den Atomanzahlen der einzelnen Elemente [...] statthabenden Abänderung der Zusammensetzung in einer,

von ihm als homologe Verbindungen enthaltend bezeichneten Reihen aus: Reihen, deren Glieder bei Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens diese Differenz der Formeln zeigen. Wenn Gerhardt in seinem Précis de chimie organique (1844 und 1845) der Beschreibung der organischen Verbindungen auch zunächst eine Classification derselben zu Grunde legte, welche der da von ihm construirten s. g. Verbrennungs-Leiter (échelle de combustion) entsprach: die Verbindungen zu ordnen nach den Stufen, welche sie nach der Anzahl von Kohlenstoffatomen in ihren kleinsten Theilchen einnehmen, und bei den auf gleicher Stufe in dieser Beziehung stehenden Verbindungen von den an Wasserstoff reicheren zu den an diesem Element ärmeren überzugehen, so fanden doch schon hier die Zusammenstellungen homologer Verbindungen in Reihen vielfache Anwendung; und in der am Schlusse des eben genannten Werkes von Gerhardt gegebenen Classification der organischen Verbindungen nach ihren chemischen Functionen traten in den Unterabtheilungen die homologen Reihen noch stärker hervor. Die Beachtung der homologen Verbindungen ist geblieben; weniger allgemein und weniger dauernd war die der dann von Gerhardt noch angeknüpften Unterscheidung isologer Verbindungen als chemisch ähnlicher, für welche die für homologe charakteristische Zusammensetzungsdifferenz nicht statt hat, und heterologer als solcher, welche durch einfache Umsetzungen aus einander entstehen können und nach ihrer Bildungsweise verwandt sind, ohne Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens zu zeigen.

Classificationsprincipien waren also vorgeschlagen, nach welchen die unzähligen und stets sich mehrenden organischen Verbindungen geordnet werden konnten, deren Zusammensetzung und deren chemisches Verhalten genügend bekannt sei, aber zu allgemeinerer Annahme kamen diese Principien nicht. Manches zwar wurde ihnen entlehnt auch von Denjenigen, welche an früheren Ansichten, an Ueberkommenem bezüglich der Eintheilung jener Verbindungen noch festhielten: daran, wie man nach Ur-

Classification nach Reihen. In Reihen ordnete die organischen Verbindungen Laurent bereits 1836, bei der ersten Darlegung seiner Kerntheorie, wo er in dieselbe Reihe alle die Stammkerne stellte, in welchen das Verhältniß der Kohlenstoff- und der Wasserstoffatome das nämliche ist, in Unterabtheilungen Einer Reihe — in der Folge, wie die Anzahlen dieser elementaren Atome in einem kleinsten Theilchen des Stammkernes abnehmen — jeden Stammkern, die aus ihm durch Substitution entstehenden Kerne und die von den Kernen durch Anlagerung von Anderem sich ableitenden Verbindungen; in abgeänderter Weise, nach der steigenden Anzahl der Kohlenstoffatome in den Kernen, stellte er später — namentlich 1844 — die Reihen der von den letzteren abzuleitenden Verbindungen zusammen, und damit, wie eine solche Art der Classification nach Reihen am Zweckmäßigsten einzurichten sei, war er noch bei der Abfassung seines letzten Werkes, der Méthode de chimie beschäftigt. Wir verweilen bei diesen Versuchen, bei der Nomenclatur der verschiedenen Arten von Verbindungen, welche Laurent vorschlug ohne daß sie in allgemeinere Anwendung kam, hier nicht. — Die Zusammenstellung von Verbindungen in Reihen, so daß der Ueberblick über ähnlich sich verhaltende Substanzen, über die Beziehungen auch der entsprechenden Glieder von Reihen, welche mit unähnlichen Eigenschaften begabte Körper enthalten, erleichtert sei, gelang in einer mehr berücksichtigten Weise Gerhardt. Wie sich Verbindungen, deren eine sich anderen auf Grund großer Aehnlichkeit in dem chemischen Verhalten an die Seite stellt, nach ihren Formeln zu regelmäßig vorschreitenden Reihen gruppiren, wurde da benutzt; was Schiel 1842 für die in verschiedenen Alkoholen angenommenen Radicale beachtete und als wohl auch noch für andere organische Verbindungen statthabend voraussah, was Dumas dann, noch in demselben Jahre, für die Glieder der Reihe von Säuren, in welche die wichtigsten fetten Säuren gehören, ersehen ließ: daß die Formeln um C^2H^2 oder ein Multiplum davon verschieden sind, bildete Gerhardt von 1843 an zu einer umfassenderen Aufstellung der

von ihm als homologe Verbindungen enthaltend bezeichneten Reihen aus: Reihen, deren Glieder bei Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens diese Differenz der Formeln zeigen. Wenn Gerhardt in seinem Précis de chimie organique (1844 und 1845) der Beschreibung der organischen Verbindungen auch zunächst eine Classification derselben zu Grunde legte, welche der da von ihm construirten s. g. Verbrennungs-Leiter (échelle de combustion) entsprach: die Verbindungen zu ordnen nach den Stufen, welche sie nach der Anzahl von Kohlenstoffatomen in ihren kleinsten Theilchen einnehmen, und bei den auf gleicher Stufe in dieser Beziehung stehenden Verbindungen von den an Wasserstoff reicheren zu den an diesem Element ärmeren überzugehen, so fanden doch schon hier die Zusammenstellungen homologer Verbindungen in Reihen vielfache Anwendung; und in der am Schlusse des eben genannten Werkes von Gerhardt gegebenen Classification der organischen Verbindungen nach ihren chemischen Functionen traten in den Unterabtheilungen die homologen Reihen noch stärker hervor. Die Beachtung der homologen Verbindungen ist geblieben; weniger allgemein und weniger dauernd war die der dann von Gerhardt noch angeknüpften Unterscheidung isologer Verbindungen als chemisch ähnlicher, für welche die für homologe charakteristische Zusammensetzungsdifferenz nicht statt hat, und heterologer als solcher, welche durch einfache Umsetzungen aus einander entstehen können und nach ihrer Bildungsweise verwandt sind, ohne Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens zu zeigen.

Classificationsprincipien waren also vorgeschlagen, nach welchen die unzähligen und stets sich mehrenden organischen Verbindungen geordnet werden konnten, deren Zusammensetzung und deren chemisches Verhalten genügend bekannt sei, aber zu allgemeinerer Annahme kamen diese Principien nicht. Manches zwar wurde ihnen entlehnt auch von Denjenigen, welche an früheren Ansichten, an Ueberkommenem bezüglich der Eintheilung jener Verbindungen noch festhielten: daran, wie man nach Ur-

sprung und Vorkommen, nach Abstammung von einer länger bekannten Substanz, nach anderen noch untergeordneteren Merkmalen früher größere oder kleinere Abtheilungen organischer Substanzen gesondert hatte. Für die Anerkennung und für die Durchführung solcher Classificationsprincipien, wie die jetzt besprochenen waren, kam aber auch noch Etwas in Betracht, bezüglich dessen unter den Chemikern in der Zeit um die Mitte unseres Jahrhunderts große Meinungsverschiedenheit herrschte: welche Formeln, wenn auch nur als empirische, den verschiedenen Verbindungen beizulegen seien, welche relative Gewichte den kleinsten Theilchen derselben, welche relative Gewichte den Atomen der Elemente, und damit auch, nach welchen Anzahlen diese in einem kleinsten Theilchen einer Verbindung enthalten seien.

Ich habe in einem früheren Abschnitte, welcher die Ausbildung der atomistischen Theorie bis gegen 1840 zum Gegenstande hatte, darüber berichtet, in wie verschiedenen Weisen bis dahin die Bestimmung der den Elementen beizulegenden Atom- oder Verbindungsgewichte versucht worden war; es wurde am Schlusse dieses Abschnittes (S. 436 ff.) hervorgehoben, welche Widersprüche in den Ergebnissen der bis zu jener Zeit zur Feststellung der Atomgewichte der Elemente benutzten Betrachtungsweisen als schwer oder gar nicht lösbare vorlagen, wie damals von hervorragendsten Chemikern der Begriff des Atomgewichtes überhaupt als ein unsicherer und in der Chemie nicht mit Vortheil anzuwendender beurtheilt war, und die Ueberzeugung ausgesprochen wurde, besser als nach Atomgewichten gebe man nach Aequivalentgewichten der Elemente die Zusammensetzung der Verbindungen an. Das Letztere war von mehreren Chemikern schon vorher festgehalten worden, welche die, wie immer von ihnen benannten relativen Gewichte, nach denen die Elemente in Verbindungen eingehen und die am Zweckmäßigsten der Angabe der Zusammensetzung der letzteren zu Grunde zu [le]gen seien, nur aus chemischen Thatsachen: dem Zusammen[setz]ungsverhältnisse der Verbindungen und namentlich analoger

Verbindungen ableiteten. Aber zu einer Einigung war es damals nicht gekommen; die verschiedensten Gewichte wurden in dem vierten Decennium unseres Jahrhunderts unter demselben Verbindungsgewichts-Zeichen eines Elementes verstanden. Während — um mich auf einige wenige, namentlich für organische Verbindungen in Betracht kommende Elemente zu beschränken — bei vielen englischen Chemikern, in Deutschland namentlich bei Gmelin die Verbindungsgewichte H = 1, N = 14, Cl = 35,5, C = 6 für O = 8 gesetzt wurden, fanden auch die Berzelius'schen Atomgewichte H = 0,5 (o. das Doppelatom ~~H~~ = 1), N = 7 (o. ~~N~~ = 14), Cl = 17,75 (o. ~~Cl~~ = 35,5), C = 6 für O = 8 vielfach Anwendung, und den, immerhin doch Etwas von Uebereinstimmung vermittelnden Gebrauch der Zeichen für Doppelatome bei den ersteren Elementen vermeidend setzten Dumas (vgl. S. 430 f.), Laurent und andere französische Chemiker damals auch noch C = 3 für O = 8. Wie groß das Gewicht eines kleinsten Theilchens, das Formelgewicht einer Verbindung zu setzen sei, wurde erschlossen daraus, nach welchen einfachen Verhältnissen dieselbe sich mit Substanzen vereinige, für deren kleinste Theilchen das relative Gewicht bekannt sei; oder danach, unter Beilegung welches Formelgewichtes an Eine Verbindung diese in einfachster Beziehung zu einer anderen aus ihr sich bildenden oder zu ihr sich umwandelnden, ihrem Formelgewichte nach als bekannt betrachteten stehe; in Ermangelung solcher Anhaltspunkte wurden die Formeln so geschrieben, daß sie in einfachster Weise das Zusammensetzungsverhältniß ausdrückten, andererseits aber auch manchmal unter beträchtlicher Vervielfachung des einfachsten Ausdrucks so, daß sie gewissen, als zuverlässige Anhaltspunkte gewährend angesehenen theoretischen Ansichten sich fügten. Die Größe des von den Zeichengewichten für Elemente, von den Formelgewichten für Verbindungen im gas- oder dampfförmigen Zustand erfüllten Raumes wurde in Betracht gezogen, doch in der Art, daß diese Größe ein stets gleiche sein müsse, nur für die gasförmigen Elemente nach Berzelius' schon frühe und lange gemachter Annahme für die Ermittelung der

Atomgewichte der letzteren (vgl. S. 372 f. u. 420 f.), von welcher Annahme er selbst doch zuletzt (vgl. S. 427 f.) Ausnahmen zu statuiren als unabweisbar befunden hatte; andere Chemiker (vgl. S. 359 f. u. 381) waren der Ansicht gewesen, und diese Ansicht war jetzt von Vielen getheilt, daß solche Gewichtsmengen verschiedener Elemente, welche den den letzteren beizulegenden Atomgewichten entsprechen, ungleiche, nur in einfachen Verhältnissen unter einander stehende Räume erfüllen können. Allgemein war das Letztere angenommen für Verbindungen: daß den durch die Formeln derselben ausgedrückten Gewichten ungleiche, nur in einfachen Verhältnissen unter einander und zu den Raumerfüllungen der durch die Atomgewichte angegebenen Gewichtsmengen unzerlegbarer Substanzen stehende Raumerfüllungen zukommen können. Daß bei dem Wasser HO oder H^2O, dem Stickoxydul NO o. N^2O, der schwefligen Säure SO^2, dem Kohlenoxyd CO, der Kohlensäure CO^2, dem Aceton C^3H^3O o. C^3H^6O u. s. w. die den richtigen Formelgewichten zukommende Raumerfüllung eine halb so große sei, als bei dem Aldehyd $C^4H^4O^2$ o. $C^4H^8O^2$, dem Essigäther $C^8H^8O^4$ o. $C^8H^{16}O^4$ und den meisten organischen Verbindungen, wurde als etwas factisch Statthabendes betrachtet, und wenn auch von Berzelius bezweifelt wurde, daß dem Aether als C^4H^5O der Alkohol als $C^4H^6O^2$ an die Seite zu stellen sei, so wurde doch von ihm keineswegs etwa die ungleiche Raumerfüllung, welche dann den Formelgewichten beider Substanzen zukommt, als einen Grund zum Zweifeln abgebend betrachtet; war Dies doch etwas bei den von ihm wie von anderen Chemikern den in dieser Beziehung vermeintlich bestbekannten Verbindungen zuerkannten Formeln sehr gewöhnlich sich Zeigendes, und glaubte er selbst doch später (1839) die Zusammensetzung der kleinsten Theilchen gewisser Verbindungen richtig zu deuten, indem er denselben Formeln und entsprechende Gewichte (dem Chlorbenzoyl z. B. $C^{42}H^{15}O^6Cl^3 = C^{14}H^5Cl^3 + 2C^{14}H^5O^3$) beilegte, welchen wiederum ganz andere, immerhin aber noch zu den sonst vorkommenden in einfachen Verhältnissen stehende Raumerfüllungen entsprechen. Was Avogadro (vgl. S. 349 ff.),

was Ampère (vgl. S. 354 ff.) gelehrt hatte, übte — wenn auch noch Erinnerungen an es manchmal (vgl. S. 424 f., 437, 633) vorkamen — keinen Einfluß darauf aus, was für die Bestimmung der relativen Gewichte der kleinsten Theilchen unzerlegbarer und zusammengesetzter Körper als beachtenswerth angesehen wurde; fast allgemein wurde namentlich noch daran festgehalten, daß diejenigen kleinsten Theilchen der Körper, als deren Aggregate man wahrnehmbare Mengen der im freien Zustande dargestellten Körper zu betrachten habe, auch diejenigen kleinsten Theilchen dieser Körper seien, durch deren Zusammenfügung ein kleinstes Theilchen einer Verbindung entstehe.

Die letztere Vorstellung wurde auch von Gerhardt noch nicht bestritten, als Dieser 1842 in seinen Untersuchungen über die chemische Classification der organischen Substanzen*) den Nachweis zu führen suchte, das Gewicht der kleinsten Theilchen — er nannte diese Gewichte ganz allgemein Aequivalente — mehrerer Substanzen sei bisher, den für die Mehrzahl der organischen Verbindungen als die Gewichte dieser Theilchen ausdrückend angenommenen Formeln gegenüber, irriger Weise um die Hälfte zu klein angenommen worden. Von solchen Verbindungen ausgehend, deren Formelgewichte in dem elastisch-flüssigen Zustand einen 4mal so großen Raum erfüllen, als $O = 8$ Gewichtsth. Sauerstoff, erörterte er, noch $C = 6$, $H = 0{,}5$, $N = 7$ für $O = 8$ lassend, daß bei den Zersetzungen derselben immer durch C^2O^4 oder Multipla hiervon ausgedrückte Gewichtsmengen Kohlensäure, durch H^4O^2 oder Multipla hiervon ausgedrückte Gewichtsmengen Wasser zur Ausscheidung kommen, nicht aber durch CO^2 oder H^2O, oder Multipla dieser Gewichte nach ungeraden Zahlen, ausgedrückte Mengen. Er folgerte, daß das s. g. Aequivalent der Kohlensäure richtiger durch C^2O^4, das des Wassers durch H^4O^2 auszudrücken sei: durch Formelgewichte, welchen dieselbe Raumerfüllung zukomme wie dem, da schon (für die eben angegebene Bedeutung der Zeichen N und H)

*) Journal für practische Chemie, Bd. XXVII, S. 439.

allgemein durch N^2H^6 ausgedrückten Aequivalentgewichte des Ammoniaks. Wo gegen Das, was Gerhardt als das Richtigere ansah Widersprüche vorlagen, betrafen diese die Zersetzung oder die Bildung solcher Verbindungen, welche — wie z. B. der Kohlensäure, der Oxalsäure, der gewöhnliche Aether, das Aceton u. a. — selbst schon mit den ihnen bisher beigelegten Formeln Ausnahmen von dem bezüglich der Raumerfüllung sonst als Regel Dastehenden abgaben: bei diesen Formelgewichten nur halb so große Raumerfüllung zeigen, als sonst für die organischen Verbindungen statt hat. Daß die Formeln jener Verbindungen selbst zu verdoppeln seien, suchte Gerhardt jetzt zu zeigen und dafür aus dem Verhalten der für die Entscheidung der Frage in Betracht zu ziehenden Körper — so z. B., daß die Oxalsäure und die Kohlensäure als zweibasische Säuren zu betrachten seien, daß Aceton bei Einwirkung oxydirender Agentien wieder Essigsäure gebe — Beweise beizubringen. Wie für die Kohlensäure C^2O^4, das Wasser H^4O^2 ergaben sich dann auch für die verschiedenen organischen Verbindungen — solche Körper, hob Gerhardt hervor, wie sie in Pflanzen aus Kohlensäure und Wasser gebildet werden und aus welchen Kohlensäure und Wasser wieder entstehen können — Formeln, in welchen der Kohlenstoff durch C^2 oder Multipla davon, der Sauerstoff durch O^2 oder Multipla davon ausgedrückt war. In Beziehung darauf, daß die durch H^2 ausgedrückte Menge Wasserstoff als 1 Aequivalent dieses Elementes betrachtet werde, glaubte Gerhardt das Aequivalent des Kohlenstoffs als richtiger durch C^2, das des Sauerstoffs durch O^2 angegeben ansehen zu sollen, und alle die Formeln von Verbindungen erklärte er darauf hin für unrichtig, in welchen die Anzahlen der darin enthaltenen durch C und durch O ausgedrückten Quantitäten Kohlenstoff und Sauerstoff nicht durch 2 theilbar seien. Wiederum daran erinnernd, … das Wasser, welches in seinem s. g. Aequivalent 4 Atome 2 Aequivalente Wasserstoff enthalte, die hauptsächlichste …ung sei, die den zur Bildung der stickstofffreien Pflanzen… nöthigen Wasserstoff liefere, behauptete er auch, daß in

jeder, das s. g. Aequivalent einer stickstofffreien Verbindung richtig angebenden Formel die Anzahl der Wasserstoff-Atome durch 4, die der Wasserstoff-Aequivalente durch 2 theilbar sein müsse (auf die Besprechung von Verbindungen, welche Chlor oder ein ähnliches Element enthalten, erklärte Gerhardt hier nicht eingehen zu wollen); nur in den Aequivalentformeln stickstoffhaltiger Substanzen könne, da für das die Quelle des Stickstoffs in den Pflanzen abgebende Ammoniak selbst Dies der Fall sei, eine ungerade Anzahl von Wasserstoff-Aequivalenten enthalten sein. An seine Bestimmung des Aequivalentes des Wassers zu H^4O^2 im Vergleiche zu der des s. g. Essigsäurehydrates $C^4H^8O^4$ knüpfte Gerhardt die Bemerkung an, daß das letztere nicht als $C^4H^6O^3, H^2O$, nicht als wirklich Wasser enthaltend betrachtet werden könne. Als Aequivalentformeln der basischen Metalloxyde nahm Gerhardt solche an, welche entsprechend der des Wassers auf O^2 2 Aeq. Anderes: Metall enthalten; als das Aequivalent eines Metalles betrachtete er die Menge desselben, welche bei der Salzbildung an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff, H^2 in der Säure tritt, und das Aequivalent des Wasserstoffs = 1 gesetzt das des Blei's demnach als durch Pb = 103,5, das des Calciums als durch Ca = 20 u. s. w. ausgedrückt. Diesen Aequivalentgewichten und den sich an das des Wasserstoffs = 1 noch anschließenden des Chlors = 35,5, des Stickstoffs = 14 u. a. gegenüber sei also das des Kohlenstoffs doppelt so groß als früher, nämlich = 12, das des Sauerstoffs gleichfalls doppelt so groß als bisher, nämlich = 16 zu setzen, und diese Verdoppelung der bisher angenommenen Aequivalentgewichte auch für Schwefel, Selen, Chrom u. a. vorzunehmen. — Die s. g. Aequivalentgewichte, welche Gerhardt hier als die im Vergleiche mit dem des Wasserstoffs richtigeren dem Kohlenstoff, dem Sauerstoff, dem Schwefel und dem Selen zuerkannte, standen unter sich und zu dem des Wasserstoffs genau in demselben Verhältniß, wie die diesen Elementen von Berzelius beigelegten Atomgewichte (vgl. S. 422); Gerhardt machte hierauf nicht aufmerksam, obgleich er manchmal

(so bezüglich der Zusammensetzung des Wassers) davon sprach, daß er das Aequivalentverhältniß als auch das Atomverhältniß angebend betrachte, und so konnte nach seiner Darstellung des Gegenstandes er als Neuerungen auch in einer Richtung anstrebend betrachtet werden, nach welcher hin Dies gar nicht der Fall war, während andererseits die von ihm als die wahren Aequivalente der Elemente hingestellten Gewichte keineswegs immer — so z. B. nicht bei Sauerstoff und Chlor — Mengen ausdrückten, welche chemisch-äquivalent im eigentlichen und hergebrachten Sinne des Wortes sind. Dadurch trat zurück, was er wirklich Neues geltend zu machen suchte: daß bei Beibehaltung der für die Metalle im Allgemeinen bisher angenommenen Aequivalentgewichte und der Gewichte, welche durch die den meisten organischen Verbindungen bisher beigelegten Formeln ausgedrückt waren, die s. g. Aequivalent- oder in Verbindung eingehenden Gewichte des Kohlenstoffs, des Sauerstoffs u. s. w. doppelt so groß zu setzen seien, als Dies bisher geschehen war, daß man, wie die Formeln des Wassers und der Kohlensäure, so auch die einer gewissen Anzahl von Verbindungen dafür, daß sie diese neuen Aequivalentgewichte des Kohlenstoffs, des Sauerstoffs u. s. w. in sich enthalten können, zu verdoppeln habe — so die des Aethers, des Acetons, vieler Metalloxyde u. a. —, und daß dann die Formeln flüchtiger Verbindungen (auch unorganischer, wie außer der des Wassers und der Kohlensäure die des Stickoxyduls u. a.) allgemein solche Gewichte repräsentiren, welche im Gas- oder Dampfzustand gleich große Räume erfüllen.

Gerhardt hatte hier — wies er auch darauf hin, daß die Formeln einzelner Verbindungen eine Vereinfachung dann erhalten, wenn man die von ihm doppelt so groß als früher angenommenen s. g. Aequivalentgewichte einiger Elemente durch die chemischen Zeichen der letzteren ausgedrückt sein lasse — doch den chemischen Zeichen für die Elemente die Gewichtsbedeutung gelassen, welche ihnen Berzelius beigelegt hatte: so wie S. 721 erinnert H = 0,5, C = 6, O = 8 u. s. w. gesetzt, und Demgemäß in dem oben erläuterten Sinne das s. g. Aequivalent

des Wasserstoffs durch H^2, des Kohlenstoffs durch C^2, des Sauerstoffs durch O^2, der Kohlensäure durch C^2O^4, des Wassers durch H^4O^2, des Bleioxyds durch Pb^2O^2 u. s. w. ausgedrückt. Namentlich für sauerstoffhaltige unorganische Verbindungen, deren bisher gebräuchliche Formeln O = 8 Gew.-Th. Sauerstoff einschlossen, war ihm eine Verdoppelung dieser Formeln als nothwendig erschienen, während die meisten der für sauerstoffhaltige organische Verbindungen angenommenen Formeln O^2 oder ein Multiplum davon enthielten. Dies veranlaßte Gerhardt, als er die Fortsetzung der jetzt besprochenen Untersuchungen 1843 veröffentlichte*), zu der damals mehrfach bespöttelten Aeußerung, man habe die Formeln der organischen Chemie auf ein zweifach so großes Gewicht Sauerstoff bezogen, als die der unorganischen Chemie, dem organischen Sauerstoff ein doppelt so großes Gewicht beigelegt als dem unorganischen. Der Verdoppelung der Formeln unorganischer Verbindungen unter Belassung der Formeln, wie sie bisher den organischen Verbindungen im Allgemeinen beigelegt worden waren, zog aber jetzt Gerhardt die Halbirung der letzteren Formeln, um sie mit den ersteren vergleichbar zu machen, vor. Für H = 1 G.-Th. Wasserstoff, Cl = 35,5 G.-Th. Chlor, N = 14 G.-Th. Stickstoff ließ er jetzt durch C 12 G.-Th. Kohlenstoff, durch O 16 G.-Th. Sauerstoff, durch S 32 G.-Th. Schwefel ausgedrückt sein; die Formel der Kohlensäure wurde jetzt CO^2, die des Wassers H^2O, die des Bleioxyds Pb^2O, die des Silberoxyds Ag^2O, die des Weingeistes C^2H^6O, die des chloressigsauren Silbers $C^2Cl^3AgO^2$, die des neutralen weinsauren Kali's $C^4H^4K^2O^6$ u. s. w. Die Größe des von H = 1 G.-Th. Wasserstoffgas eingenommenen Raumes = 1 Vol. gesetzt, erfüllten die durch die Formeln flüchtiger Verbindungen angegebenen Gewichte der letzteren im elastisch-flüssigen Zustande durchgängig 2 Volume; so, daß Dies zutreffe, habe man überhaupt die Formeln flüchtiger Verbindungen anzunehmen.

*) Aus der Revue scientifique et industrielle, Mars 1843 in dem Journ. f. pract. Chemie, Bd. XXX, S. 1.

Für die Verbindungen gasförmiger Elemente, namentlich die des Wasserstoffs und des Sauerstoffs zu Wasser, hatte Gerhardt schon vorher darauf aufmerksam gemacht, daß bei Beilegung der von ihm für diese Elemente als richtig betrachteten Aequivalentgewichte an diese das Verhältniß der Zusammensetzung der Verbindung nach Aequivalenten zugleich das nach Volumen der Bestandtheile sei; jetzt hob er noch bestimmter hervor, daß bei Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Stickstoff und Sauerstoff die spec. Gewichte der Gase oder Dämpfe im Verhältnisse der von ihm diesen Elementen beigelegten s. g. Aequivalentgewichte stehen und daß er für solche Körper Aequivalente, Atome und Volume als Dasselbe bedeutend betrachte. Aber wenn Gerhardt sich dann auch noch ganz allgemein dahin aussprach, daß diese drei Ausdrücke synonyme seien, so konnte Dies doch nur für Vergleichung von unzerlegbaren Substanzen unter einander oder von Verbindungen unter einander gelten, denn die s. g. Aequivalente der ersteren nahmen im Gas- oder Dampfzustand einen nur halb so großen Raum ein, als die der letzteren.

Andere kleinste Theilchen der Körper als die, für welche er die Ermittelung der s. g. Aequivalentgewichte versuchte, zog da Gerhardt noch nicht in Betracht. Auch noch nicht in seinem, 1844 und 1845 veröffentlichten Précis de chimie organique, in welchem er die s. g. Aequivalentgewichte der Elemente so wie er sie durch die vorhergehenden Untersuchungen *) festgestellt zu haben glaubte, und die Schreibart der Formeln, welche so eben besprochen wurde, in Anwendung brachte. — Weiter aber ging jetzt Laurent in einer Abhandlung über die stickstoffhaltigen Körper, welche ihren allgemeinsten Resultaten nach 1845 **), ausführlich 1846 ***) bekannt wurde. Verschiedene Gewichte ließ

*) Diese legte Gerhardt 1843 auch in den Annales de chim. et de phys., 3. série, T. VII, p. 129, T. VIII, p. 238 dar.

**) Comptes rendus de l'Acad. des sc., T. XX, p. 850.

***) Annales de chim. et de phys., 3. sér., T. XVIII, p. 266.

hier in den einzelnen Abschnitten seiner Darlegung Laurent noch durch dieselben Zeichen für Elemente als Atomgewichte der letzteren ausgedrückt sein, und verschiedene Formeln — einfachere oder verdoppelte — findet man Dem entsprechend da für dieselben Verbindungen geschrieben; in der Schreibart Gerhardt's, welcher Laurent selbst den Vorzug gab, und für sie die von dem Ersteren den Elementen beigelegten s. g. Aequivalentgewichte, wie sie in dem zunächst Vorhergehenden die chemischen Zeichen bedeuten, zu Grunde legend gebe ich hier den Inhalt dieser Abhandlung Laurent's an. Was Gerhardt Aequivalente der Elemente genannt hatte, bezeichnete Laurent als Atome. Gerhardt's Behauptung (vgl. S. 722 f.), daß in den richtigen Formeln wasserstoffhaltiger Verbindungen die Anzahl der Aequivalente Wasserstoff immer eine gerade sei, erweiterte Laurent dahin, daß Dasselbe nicht nur, wenn Wasserstoff durch substituirende Elemente wie Chlor u. s. w. oder in Salzen durch Metalle ersetzt sei, für die Summe der Atome des Wasserstoffs und der ihn vertretenden Elemente für stickstofffreie Verbindungen gelte, sondern auch für Verbindungen, welche Stickstoff oder einen diesem analog functionirenden einfachen Körper enthalten, wenn man die Atome dieser und der vorgenannten Elemente zusammenrechne; zunächst für organische Substanzen, aber unter Zuziehung auch unorganischer stickstoffhaltiger Verbindungen bei der Herzählung von Belegen für seine Behauptung, stellte Laurent den Satz auf, daß in jeder Verbindung die Summe der Atome des Wasserstoffs, des Stickstoffs, des Phosphors, des Arsens, der Metalle und der s. g. halogenen Körper (des Chlors u. a.) eine gerade Zahl sein müsse, und als unrichtige Formeln beurtheilte er alle die, für welche Dies nicht zutrifft. Deutlicher noch, als Dies bei der ersten Aufstellung des s. g. Gesetzes der paaren Atomzahlen durch Gerhardt (vgl. S. 722 f.) zu ersehen gewesen war, trat jetzt hervor, daß dieses Gesetz etwas Anderes enthalte, als was in Berzelius' Auffassung gelegen hatte, gewisse Elemente: Wasserstoff, Chlor, Stickstoff z. B. gehen im Allgemeinen nur nach Doppelatomen

in Verbindungen ein; nach dieser Auffassung war bei Ersetzung von Wasserstoff durch Chlor in dem kleinsten Theilchen einer Verbindung nur das Eintreten von Cl^2 o. €l an die Stelle von H^2 o. Ħ oder überhaupt eine Auswechselung im Verhältnisse gerader Atom-Anzahlen zu erwarten, während mit jenem Gesetze auch die Auswechselbarkeit im Verhältnisse ungerader Atom-Anzahlen in Einklang stand. — Aber während Gerhardt für die Ermittelung der wahren s. g. Aequivalente wesentlich zusammengesetzte Körper in Betracht gezogen und für diese durchzuführen gesucht hatte, daß die als richtige anzunehmenden Formeln derselben Gewichte repräsentiren müssen, welche im Gas- oder Dampfzustand gleich große Räume erfüllen, dehnte Laurent diese Betrachtung auch auf solche zusammengesetzte Körper, welche sich wie unzerlegbare verhalten, und selbst auf letztere aus. Er hob hervor, daß man durch die chemischen Formeln nicht die absoluten Anzahlen der zu je einem Molecul vereinigten elementaren Atome — da traten die Begriffe Molecul und Atom wieder als deutlichst unterschiedene hervor — angeben könne, wohl aber das Verhältniß der Anzahlen von Atomen eines Elementes, elementarer Atome überhaupt, welche zu den Molecülen verschiedener Verbindungen zusammengefügt sind: daß nur in diesem Sinne, wenn z. B. bezogen auf die Angabe HNO^3 für das Molecul der Salpetersäure, die Angabe HCl für das der Chlorwasserstoffsäure, CHN für das der Cyanwasserstoffsäure u. s. w. etwas wirklich Ermittelbares enthalte. Aber dann sei auch das Molecul des freien Cyans durch C^2N^2, das des freien Chlors durch Cl^2, das des freien Wasserstoffs durch H^2, das des freien Sauerstoffs durch O^2 auszudrücken: durch Formeln, welche für Stickstoff, Wasserstoff u. s. w. mit dem s. g. Gesetz der paaren Atomzahlen in Einklang stehen und Gewichte ausdrücken, die denselben Raum erfüllen wie die Moleculargewichte der vorgenannten und anderer Verbindungen;
ß wirklich einem Molecul eines der genannten Elemente,
tell dem des Chlors die hier angegebene Zusammensetzung
omme, gehe daraus hervor, daß in allen Fällen, in welchen

Chlor auf eine organische Substanz einwirkt, durch Cl^2 oder Multipla hiervon, niemals aber durch Cl oder Multipla hiervon nach ungeraden Zahlen ausgedrückte Mengen Chlor zur Einwirkung kommen. Allgemein habe man den verschiedenen Körpern, den zusammengesetzten und den unzerlegbaren, für den Zustand, in dem sie für sich darstellbar sind, Formeln beizulegen, welche gleicher Raumerfüllung entsprechen: dem von H^2 erfüllten Volum, wenn man Bruchtheile (daß weniger Wasserstoff, Chlor u. a., als die Zeichen H, Cl u. a. ausdrücken, in einer Formel anzugeben sei) vermeiden wolle; die diesen Formeln entsprechenden Gewichte geben die Moleculargewichte der Körper. Unter dem Molecul eines Elementes verstehe er, sagte Laurent, die kleinste Menge desselben, welche man anwenden müsse, um eine Verbindung zu bewirken, während die Atome, mit den von Gerhardt angenommenen Gewichten derselben, die kleinsten Gewichtsmengen der Elemente repräsentiren, welche in einer Verbindung existiren können. Jedes Molecul eines Elementes bestehe aus mindestens 2 Atomen, lasse sich als 2 Atome enthaltend betrachten und könne sich in diese bei dem Eingehen in Verbindungen spalten; mit Ampère nehme er an, daß bei der Vereinigung des Chlors mit dem Wasserstoff wechselseitige Zersetzung der Molecüle dieser Körper statthabe. Zwei große Classen von Elementen unterschied hier Laurent: die als Monaside bezeichneten (wohin u. a. der Sauerstoff gehöre), von welchen ein einzelnes Atom in Verbindungen eingehen könne, und die als Dyodide benannten (unter diesen seien u. a. Wasserstoff, Chlor, Stickstoff), von welchen jedes Atom nur zusammen mit einem desselben oder doch eines zu derselben Classe gehörigen Elementes in Verbindungen einzugehen vermöge; Letzteres bezog sich darauf, daß in Verbindungen die Summe der Atome der Dyodide immer eine gerade Zahl sei. Beiläufig nur mag hier bemerkt werden, daß für einzelne Dyodide, namentlich für Metalle, Laurent die durch die Atomgewichte ausgedrückten Mengen als noch weiter theilbar betrachtete, so daß Bruchtheile der Atomgewichte mehrerer Metalle zusammen so, wie sonst eine ganze

Anzahl Atomgewichte Eines Metalles, einen Bestandtheil einer Verbindung abgeben können; und ebenso nur im Vorbeigehen, daß er die Existenz von Verbindungen nicht unbeachtet ließ, deren Moleculargewicht — wie z. B. das des Salmiaks NH^4Cl — einen doppelt so großen Raum erfüllt, als der durch die Moleculargewichte anderer Verbindungen erfüllte ist, und daß er hier eine Theilung eines Moleculs einer solchen Verbindung in zwei bei dem Uebergang in den elastisch-flüssigen Zustand annahm. Wichtiger ist uns bei dieser Besprechung der Ansichten, welche Laurent damals darlegte, wie er über die Beziehungen der Aequivalentgewichte zu den Molecular- und Atomgewichten der Körper urtheilte. Für die Säuren zunächst, deren Aequivalentgewichte durch die zur Neutralisation der nämlichen Menge, 1 Aeq. Kali nöthigen Mengen gegeben seien, habe man zu beachten, daß das Verhältniß der Aeq.-Gewichte keineswegs nothwendig das der Moleculargewichte ausdrücke, sondern letzteres in anderer Weise festzustellen sei; wir verfolgen hier nicht in Einzelnheiten, wie Laurent Dies für verschiedenbasische Säuren erörterte, wie er Gründe dafür beibrachte, daß verschiedene bisher als einbasische angesehene Säuren als mehrbasische zu betrachten seien, und die Kennzeichen der letzteren vervollständigte und in allgemeinerer Weise zusammenstellte. Was das Aequivalenzverhältniß für Elemente betrifft, so gestand Laurent die Bestimmbarkeit desselben nur für den Fall zu, daß ein Element an die Stelle eines anderen in einer Verbindung unter Hervorbringung einer, der ersteren ganz analogen Verbindung treten kann: für Chlor und Brom z. B., oder für Wasserstoff und Chlor danach, daß bei Substitution des ersteren in organischen Verbindungen eine der ursprünglichen noch ganz analoge Substanz entsteht; aber aus dem Verhältniß der Mengen Chlor und Sauerstoff, welche sich mit derselben Quantität Kalium zu Chlorkalium und Kali vereinigen, lasse sich bei der Unähnlichkeit dieser Verbindungen Nichts bezüglich einer Aequivalenz der ersteren Elemente schließen, und eine dahin zielende Schlußfolgerung sei, wenn man unähnliche Verbindungen ihr zu Grunde lege,

um so unsicherer, da man ja dann unter den verschiedenen Verbindungen eines Elementes mit einem zweiten eine oder die andere der Verbindung des ersten Elementes mit einem dritten vergleichen könne.

Was Gerhardt und Laurent darüber dargelegt hatten, wie die den verschiedenen Verbindungen zukommenden Formeln, als den Ausdruck der Zusammensetzung und der Gewichte der kleinsten Theilchen derselben gebend, richtig zu ermitteln und anzunehmen seien, was sie in Beziehung darauf behauptet hatten, daß diese Gewichte bei unzersetzt-verflüchtigbaren Körpern gleicher Raumerfüllung für den Gas- oder Dampfzustand entsprechen, und daß die Summe der Wasserstoff-, Chlor-, Stickstoffatome u. s. w. immer durch 2 theilbar sein müsse, — alles Dies fand zunächst bei den Chemikern ebensowenig Eingang als die von Gerhardt gegebenen, von Laurent adoptirten Atomgewichte für die verschiedenen Elemente. Noch behielten weitaus die Meisten den Atomgewichten der Metalle gegenüber, wie diese Berzelius in Beziehung auf $O = 8$ bestimmt hatte, dieses Atomgewicht für den Sauerstoff, $S = 16$ für den Schwefel, $C = 6$ für den Kohlenstoff, $H = 0,5$ oder $H = 1$ für den Wasserstoff, $Cl = 17,75$ oder $Cl = 35,5$ für das Chlor u. s. w. bei, nur darin unter einander verschiedener Meinung, daß die Einen geradezu diejenigen Mengen Wasserstoff (1), Chlor (35,5) u. s. w. als Ein Atomgewicht dieser Elemente ausdrückend betrachteten, welche Berzelius noch als die Gewichte zweier Atome je eines Elementes ansah, die aber, wie zugestanden wurde, im Allgemeinen nur zusammenwirkend so, wie sonst 1 Atom eines Elementes, in Betracht zu ziehen seien. Wie vortheilhaft auch L. Gmelin über Laurent's und Gerhardt's Ansichten urtheilte: dagegen, die s. g. Aequivalentgewichte des Letzteren als die Atomgewichte der Elemente und damit die neue Schreibart der Formeln für die verschiedenen Verbindungen anzunehmen, schienen ihm doch 1847, als er die Veröffentlichung des die organische Chemie enthalten-

den Theiles seines Handbuches begann, gewichtige Gründe zu sprechen, und er blieb bei der älteren Ausdrucksweise. Gerhardt selbst glaubte in seinem, von 1853 an veröffentlichten Traité de chimie organique sich der letzteren: der Schreibart der Formeln unter Zugrundelegung der Berzelius'schen Atomgewichte für die Elemente bedienen zu sollen, als der gebräuchlicheren, wenn auch mit der Vorerinnerung, daß er Dies thue um besser ersehen zu lassen, wie irrational der Gebrauch dieser Formeln sei, und daß er der Zeit es überlassen wolle, eine Reform als berechtigt dastehen zu lassen, welche von den Chemikern noch nicht allgemein adoptirt sei; und erst in dem letzten, 1856 veröffentlichten Bande dieses Werkes nahm Gerhardt für die Darlegung allgemeinerer Betrachtungen, um seine Gedanken besser verdeutlichen zu können, die Benutzung der von ihm als die richtigeren abgeleiteten Atomgewichte der Elemente, der als die bessere schon früher empfohlenen Schreibart der Formeln für Verbindungen wieder auf. — Die Beibehaltung der älteren Atomgewichte: C = 6, O = 8 für H o. H = 1, unter Ablehnung der von Gerhardt und Laurent als die richtigeren angesehenen (C = 12, O = 16 für H = 1), ließ das s. g. Gesetz der paaren Atomzahlen, welches von Gerhardt und Laurent für die, in den Formeln von Verbindungen vorkommenden Anzahlen von Atomen des Wasserstoffs, des Stickstoffs und der diese Elemente vertretenden Körper aufgestellt worden war, auch auf Kohlenstoff und Sauerstoff ausgedehnt sein; doch wurde es von den Anhängern der älteren Ansichten und selbst Solchen, welche die neuen Vorstellungen nicht schlechthin verwarfen aber das nach ihrem Urtheil darin Beachtenswerthe mit dem Hergebrachten in eine gewisse Ausgleichung bringen zu können meinten, als eine nur bei den organischen Verbindungen und da nicht ohne Ausnahmen sich zeigende Regelmäßigkeit berücksichtigt. Daß in den richtigen Formeln weitaus der meisten organischen Verbindungen die Anzahl der Kohlenstoff- und die der Sauerstoffatome eine gerade sei, daß Dasselbe auch für die Atome des Wasserstoffs, des

Stickstoffs und der diese Elemente vertretenden Körper der Fall sei, wurde anerkannt, aber Ausnahmen wurden als doch statthabend statuirt: wie solche ohnehin als bei unorganischen Verbindungen — dem Wasser mit der ihm noch beigelegten Formel HO, der Schwefelsäure mit der Formel SO^3, der Kohlensäure mit der Formel CO^2 und den Salzen derselben u. a. — häufig vorkommend angesehen wurden, schienen auch einzelne organische Verbindungen jener Regelmäßigkeit nicht zu unterstehen und wurden sie als Ausnahmen von derselben abgebend betrachtet. Und ebenso wurde nicht anerkannt, daß alle richtigen Formeln der Verbindungen solche Gewichtsmengen derselben auszudrücken haben, welche im Gas- oder Dampfzustand denselben Raum erfüllen; für die Verbindungen der unorganischen Chemie hielt man immer noch daran fest, daß die ihnen beigelegten Formeln richtige sein können, wenn auch die durch dieselben repräsentirten Gewichte nicht durchweg gleiche sondern nur in einfachen Verhältnissen stehende Räume einnehmen, und wenn für weitaus die meisten organischen Verbindungen, deren specifisches Gewicht für den Gas- oder Dampfzustand bestimmbar war, den durch die damals bereits für sie angenommenen Formeln ausgedrückten Gewichten gleiche Raumerfüllung zukam und Dies als das in der Regel Statthabende hervorgehoben wurde, so glaubte man doch auch einigen hierhergehörigen Substanzen Formeln als richtige zuschreiben zu müssen, die hiermit nicht in Einklang standen sondern die einer andern, namentlich einer nur halb so großen Raumerfüllung entsprachen. — Was an Widersprüchen gegen die von Gerhardt und Laurent vertretene Betrachtungsweise und an scheinbarer Berechtigung zum Widerstande gegen die allgemeinere Annahme derselben nach diesen verschiedenen Richtungen vorlag, fiel theilweise zusammen und fand dann gemeinsam Erledigung.

Unter den organischen Verbindungen, welchen zur Zeit der Aufstellung der von Gerhardt und Laurent für wahr gehaltenen Gesetze Formeln beigelegt wurden, die diesen Gesetzen entgegen waren, ließ Ein Theil experimentale Prüfung zu, ob

diese Formeln richtige seien oder nicht, ob jene Gesetze in der That allgemeine Gültigkeit haben oder diese ihnen abzusprechen sei. Bei diesen Verbindungen konnte die Analyse darüber entscheiden, ob wirklich auf die durch die Formel ausgedrückte Kohlenstoffmenge eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen, eine ungerade Anzahl von Wasserstoff- und Stickstoffatomen zusammengenommen komme, oder nicht; die zureichend genaue Untersuchung der Substanzen, welche aus der Vereinigung einer Verbindung mit anderen, z. B. unorganischen Körpern resultiren, konnte endgültigen Aufschluß darüber geben, ob in der Formel jener Verbindung eine gewisse Zahl von Kohlenstoff- oder Sauerstoffatomen oder eine etwas andere enthalten sei. Die Buttersäure (das s. g. Hydrat) z. B. mit der ihr noch 1842 zugeschriebenen Formel $C^8H^7O^4$ widersprach dem in demselben Jahr für die Anzahl Wasserstoffatome in stickstofffreien Substanzen von Gerhardt (vgl. S. 722 f.) Behaupteten, das Glycocoll mit der ihm 1838 gegebenen Formel $C^8H^9N^2O^7$, das Chinon mit der ihm 1844 beigelegten Formel $C^{25}H^8O^8$ u. a. den bezüglich der wahren Atomgewichte des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs, bezüglich des Gesetzes der paaren Atomzahlen von Gerhardt und Laurent aufgestellten Ansichten; aber neue Untersuchungen ergaben, daß diese Verbindungen die Elemente in anderen Gewichtsverhältnissen enthalten, als vorher für sie angenommen war: in Gewichtsverhältnissen, welche der Buttersäure (1843) die Formel $C^8H^8O^4$, dem Glycocoll die (schon 1845 vermuthete, von 1846 an bestätigte) Formel $C^4H^5NO^4$, dem Chinon (1845) die Formel $C^{12}H^4O^4$ zuweisen ließen. Die berichtigten Formeln stimmten zu Gerhardt's und Laurent's Gesetzen, und für die Berichtigung bisher angenommener Formeln, dafür wie bereits vorliegende aber zu zweifelhaften Resultaten führende Analysen am Richtigsten zu deuten seien, bot die Kenntniß jener Gesetze selbst den genannten Forschern Anhaltspunkte; und Dem, wie sich in solcher Weise Abänderungen bisher für zulässig erachteter Formeln als nothwendige vermuthen ließen, gesellte sich auch noch die Berück-

sichtigung hinzu, ob eine Verbindung nach ihrem ganzen Verhalten als wahrscheinlich mit anderen Verbindungen von sicherer festgestellten Formeln homolog zu betrachten sei.

Für viele Verbindungen, deren bisherige Formeln mit den Ansichten Gerhardt's und Laurent's nicht in Einklang standen, ergab sich dieser durch die Berichtigung der Formeln in dem Sinne, daß damit zugleich erkannt wurde,. diese Verbindungen enthalten die Elemente in anderen Gewichtsverhältnissen, als man vorher geglaubt hatte. Aber für andere Verbindungen standen die bereits ermittelten Verhältnisse, nach welchen die Elemente sich zu ihnen vereinigt finden, außer allem Zweifel, und die Formeln, welche man diesen Verbindungen beigelegt hatte und gewöhnlich noch beilegte, standen doch mit Gerhardt's und Laurent's Ansichten in Widerspruch. So namentlich bei unorganischen Verbindungen: bei dem Wasser mit der Formel HO, der Kohlensäure mit der Formel CO^2, der Schwefelsäure mit der Formel SO^3, dem s. g. Schwefelsäurehydrat mit der Formel SO^3,HO o. SHO^4, den Salzen der beiden letzteren Säuren und vielen anderen zusammengesetzten Körpern der Mineralchemie; so aber auch bei organischen Verbindungen. Noch urtheilten z. B., anderer Beispiele nicht zu gedenken, fast alle Chemiker, der Oxalsäure komme dem Aequivalentgewichte derselben entsprechend die Formel $C^2O^3,HO = C^2HO^4$ zu; noch glaubten Viele, die einfachere Erklärung der Umwandlung der Essigsäure $C^4H^4O^4$ zu Aceton spreche dafür, daß die Formel des letzteren richtig C^3H^3O zu schreiben sei; noch hielten die Meisten in dem Sinne der Aethyltheorie, in welchem diese vorzugsweise Eingang gefunden hatte (vgl. S. 571 ff.), daran fest, dem Alkohol $C^4H^6O^2$ gegenüber sei für den aus demselben entstehenden gewöhnlichen Aether die Formel C^4H^5O als die richtige anzunehmen. Bezüglich solcher Verbindungen, welche mit den für sie allgemeiner angenommenen Formeln Ausnahmen von dem Gesetze der paaren Atomzahlen abgaben und wenn flüchtig gleichzeitig davon, daß den durch die richtigen Formeln ausgedrückten Gewichten der verschiedenen Verbindungen im Gas-

oder Dampfzustand gleich große Raumerfüllung zukomme, hatten Gerhardt und Laurent behauptet, jene Formeln und damit die den kleinsten Theilchen der betreffenden Körper beizulegenden Gewichte seien zu verdoppeln, und nach der einen wie nach der anderen Richtung hin seien dann die scheinbaren Ausnahmen beseitigt. Diese Behauptung fand damals wenig Beifall, viel Bestreitung. Ueberwiegend war die Auffassung, daß die Verdoppelung solcher Formeln nur deßhalb vorgeschlagen werde, um den Widerspruch gegen die von den Neuerern aufgestellten aber nicht anders aufrecht zu haltenden und nicht genügend zu begründenden Ansichten hinwegzuräumen; nicht gewürdigt wurde, was Gerhardt schon 1842 (vgl. S. 722) als für die Ermittelung der Formeln und der s. g. Aequivalente des Wassers und der Kohlensäure in Betracht zu ziehend, was er da schon vom chemischen Gesichtspunkt aus für die Verdoppelung der Formel des Acetons, was er und Laurent dafür, daß die Kohlensäure, die Schwefelsäure, die Oxalsäure zweibasische Säuren seien, vorgebracht hatten. Durchschlagend dafür, daß das lange nicht Anerkannte doch endlich zur Geltung kam, war der Nachweis, daß die Formel des Aethers, so wie man sie im Vergleiche zu der des Alkohols bisher fast allgemein als die richtige betrachtet hatte, in der That zu verdoppeln sei.

Ich habe schon früher darüber berichtet, wie weittragende Vorstellungen über die Constitution der organischen Substanzen sich an die Betrachtung gerade dieser beiden Körper: des Aethers und des Alkohols geknüpft hatten; namentlich S. 570 ff. darüber, wie 1833 von Berzelius die Ansicht, der Aether sei die Sauerstoffverbindung eines zusammengesetzten Radicals, wie dann 1834 von Liebig in etwas anderer Deutung der Constitution des Aethers die Ansicht, daß er das Oxyd eines solchen Radicals und der Alkohol das Hydrat dieses Oxydes sei, in die Chemie gebracht wurde. Liebig betrachtete den Aether als aus 1 At. des Radicals Aethyl C^4H^5 und 1 At. Sauerstoff bestehend; Berzelius hatte ihn als aus 2 At. des Radicals C^2H^5 ($H = 0{,}5$ für $C = 6$ und $O = 8$) und 1 At. Sauerstoff

zusammengesetzt betrachtet und hielt damals und später an dieser Meinung wie auch daran fest, der Alkohol sei C^2H^3O, das Oxyd eines besonderen Radicals, nicht Aethyloxydhydrat $(C^4H^5)O,HO$ im Sinne Liebig's. Berzelius' Auffassung, daß der Aether und der Alkohol verschiedene Radicale enthalten, lag wohl zunächst die damals von ihm gehegte Ueberzeugung zu Grunde, man habe solchen Verbindungen die einfachsten Formeln zu geben, durch welche sich ihre Zusammensetzung ausdrücken lasse, und dann in diesen das mit Sauerstoff Vereinigte als Radical zu betrachten. Aber auch nach dem Verhalten beider Substanzen glaubte er Gründe für seine Betrachtungsweise und gegen die Liebig's beibringen zu können: schon 1835 den gegen Liebig's Ansicht später so oft wiederholten Einwurf, daß der Alkohol, wäre er wirklich ein Hydrat, bei der Einwirkung solcher Substanzen wie z. B. wasserfreier Kalk unter Abgabe von Wasser zu Aether werden müßte. Aus der Vergleichung der Dampfdichten von Verbindungen mit denen der in ihnen angenommenen Bestandtheile glaubte er 1837 Bestätigung dafür ableiten zu können, daß der Aether so, wie er es früher behauptet hatte, aus einem Doppelatom Radical und 1 At. Sauerstoff bestehe; erinnert auch Dies wieder an neuere Vorstellungen, wie ja auch die von Berzelius damals für Alkohol und für Aether geschriebenen empirischen Formeln $C^4H^{10}O$ und C^2H^6O mit den jetzt gebrauchten übereinkommen, so dürfen wir doch nicht vergessen, daß die zwei Atome Radical, die er im Aether annahm, anderer Art waren als das in dem Alkohol angenommene Radicalatom. — Liebig's Ansicht war damals, war in den zunächst folgenden Jahren die vorzugsweise verbreitete; nach ihr wie nach der vorausgegangenen, damals auch noch von Einzelnen beibehaltenen s. g. Aetherintheorie (vgl. S. 553) wurde die Bildung des Aethers aus Alkohol in der Art betrachtet, daß Ein kleinstes Theilchen des letzteren Ein kleinstes Theilchen des ersteren gebe. Als Gerhardt 1842 auf Berzelius' Vorstellung insofern zurückkam, daß auch er da die Nothwendigkeit, die Formel des Aethers der des Alko-

hols gegenüber zu verdoppeln, und die Bildung von 1 Aeq. Aether aus 2 Aeq. Alkohol behauptete, konnte er für diese Behauptung allerdings keine Gründe anführen, die dem chemischen Verhalten des ersteren Körpers oder dem bei der Entstehung desselben zu Beobachtenden entnommen gewesen wären. Die entgegenstehende ältere Ansicht blieb noch die im Allgemeinen angenommene, auch noch nachdem in der Weiterführung der damals bereits begonnenen Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und dem Siedepunkt bei chemischen Verbindungen Schröder 1844 aus der annähernden Gleichheit der Siedepunkts-Differenzen geschlossen hatte, der Aether entstehe aus dem Alkohol eben so wie sonst s. g. zusammengesetzte (Aethyl-) Aetherarten aus den entsprechenden Säurehydraten. Noch 1848 glaubte L. Gmelin dem Aether die Formel C^4H^5O ($H = 1$, $C = 6$, $O = 8$; die des Alkohols $C^4H^6O^2$ geschrieben) belassen zu sollen. Die bis dahin unentschiedene Frage über die wahre Molecularformel des Aethers entschieden 1850 die Resultate, welche Williamson bei Versuchen über die Einwirkung der Jodverbindung des in einem Alkohol anzunehmenden Radicals auf die von einem anderen Alkohol sich ableitende Kaliumverbindung erhielt; was bei der Darstellung eines Aethers aus Einem der bisher bekannt gewordenen Alkohole zweifelhaft geblieben war: ob zu der Bildung von 1 Mol. des ersteren 1 oder 2 Mol. des letzteren beitragen, war es nicht mehr, als Williamson von zwei verschiedenen Alkoholen ausgehend Verbindungen kennen lehrte, die sich dem gewöhnlichen Aether und den anderen s. g. einfachen Aetherarten ganz an die Seite, mit ihnen in Eine Reihe stellen und doch unzweifelhaft Reste des einen und des anderen Alkohols enthalten, oder deren Molecul zu bilden zwei Molecüle Alkohol: je eines von jedem der beiden angewendeten Alkohole in Wechselwirkung getreten sein müssen. Auf weitere Einzelheiten des Williamson'schen Verfahrens zur Hervorbringung solcher Verbindungen, s. g. gemischter Aether, und darauf, wie sich sofort die Erkenntniß anschloß, daß dieselben

sich auch noch in anderer Weise bilden können, brauche ich hier nicht einzugehen; auch nicht auf Angaben darüber, wie der Versuch mißlang, jetzt noch die s. g. einfachen Aether mit den vorher ihnen beigelegten Formeln als einfachere, die s. g. gemischten Aether als durch Vereinigung der ersteren unter einander entstehende complicirtere Verbindungen zu betrachten. Aber daran ist hier zu erinnern, daß das in Williamson's Untersuchung zu Anwendung gekommene Princip; wie auf die richtigen Formeln bisher meist in möglichst einfacher Weise aufgefaßter Verbindungen durch die Vergleichung der letzteren mit ganz ähnlichen s. g. gemischten geschlossen werden könne, alsbald sich auch für andere Körperclassen als die vorbesprochenen Aether nutzbar erwies: ein neuer Beweis für die Bibasicität der Oxalsäure und der Kohlensäure, und dafür daß man die zuerst den Aethern derselben gegebenen Formeln zu verdoppeln habe, wurde 1850 von Chancel durch die Darstellung der s. g. gemischten (Aethyl und Methyl enthaltenden) Aether der genannten Säuren erbracht; ein neuer Beweis dafür, daß die früher dem Aceton beigelegte Formel zu verdoppeln sei, 1851 von Williamson durch die Darstellung eines s. g. gemischten Acetons.

In dieser Weise kam es mehr und mehr zu Geltung, daß man im Allgemeinen für flüchtige Verbindungen solche Formeln als die Zusammensetzung und das relative Gewicht der kleinsten Theilchen der ersteren richtig ausdrückend anzunehmen habe, welche gleich großer Raumerfüllung im Gas- oder Dampfzustand entsprechen; und das Zutreffen des Gesetzes der paaren Atomzahlen bei diesen Formeln, und namentlich auch bei denen, welche jetzt als berichtigte in Aufnahme kamen, ließ dieses Gesetz allgemeiner noch als vorher auch für nicht flüchtige Verbindungen als Kriterium dafür betrachten, ob die ihnen beigelegten Formeln zulässige seien. Was jetzt für Verbindungen — zunächst vorzugsweise für organische — anerkannt wurde, bei welchen nur Eine Art kleinster Theilchen in Betracht kam, wurde aber nun bald von der Mehrzahl der Chemiker auch als gültig zugestanden

für unzerlegbare und diesen sich ähnlich verhaltende zusammengesetzte Substanzen, unter Zustimmung dazu, daß hier zweierlei kleinste Theilchen zu unterscheiden seien: die Molecüle als die kleinsten einen Körper im freien Zustande zusammenfügenden und die Atome als die kleinsten in Verbindungen desselben eingehenden Theilchen. Diese Unterscheidung war bisher noch nicht zu Annahme gekommen; selbst für zusammengesetzte Substanzen der eben erwähnten Art war sie den meisten Chemikern, und auch Solchen die sich sonst den neueren Ansichten nicht verschlossen, als etwas Unzulässiges erschienen; das Gesetz der paaren Atomzahlen war als für diese Substanzen und für unzerlegbare nicht gültig betrachtet worden. Wie Laurent 1845 und 1846 von den Molecülen des Chlors Cl^2, des Cyans C^4N^2 ($C = 6$, $N = 14$ für $H = 1$) u. a. die Atome als nur das halb so große Gewicht besitzend und durch die Zeichen und Formeln Cl, C^2N u. s. w. auszudrückend unterschieden hatte, wurde S. 728 f. besprochen; doch war auch L. Gmelin noch 1847 der Ansicht gewesen, dem Cyan komme auch für den freien Zustand desselben die Formel C^2N zu und es besonders gebe eine von den Ausnahmen von dem Gesetze der paaren Atomzahlen ab, die nicht wohl zu heben sein dürften. Wie auch diese, von Laurent erneuerte Unterscheidung als eine unabweisbare zu Anerkennung kam, knüpfte sich an die Darstellung und Untersuchung s. g. zusammengesetzter Radicale im freien Zustand, und zwar solcher, deren Molecüle sich nicht so leicht, wie das des Cyans, in die sie zusammensetzenden Atome spalten.

Die Alkoholradicale waren die Körper, an welchen die Chemiker die Nothwendigkeit dieser Unterscheidung lernten. — Die Verwirklichung Dessen, was Liebig bereits 1834 (vgl. S. 571) bei der Annahme des Radicals Aethyl C^4H^5 ($C = 6$, $H = 1$) in dem Aether und dem Alkohol vergeblich angestrebt aber als ein doch noch zu Erreichendes betrachtet hatte: die Isolirung des Aethyls ließ allerdings noch lange auf sich warten. In der durch Löwig's Versuche über die Einwirkung des Kaliums auf Aethylchlorür 1838 erregten Hoffnung, hier-

bei werde Aethyl frei, fand man sich getäuscht; das Aethyl war auch noch nicht isolirt, als Laurent 846 (in der S. 726 ff. besprochenen Abhandlung) sich dahin aussprach, dem Aethyl, wenn es für sich existiren könne, werde die Formel C^8H^{10} zukommen. Die Isolirung des Aethyls und anderer Alkoholradicale gelang erst später. Nachdem durch Frankland und Kolbe 1848 bei Versuchen, aus dem Aethylcyanür mittelst Kalium das Aethyl abzuscheiden, ein Gas von der Zusammensetzung des Methyls erhalten worden war und Kolbe diesen Körper 1849 auch als ein bei der Zersetzung der Essigsäure durch den electrischen Strom entstehendes Product kennen gelehrt hatte, zeigten, von 1849 an, Frankland's Untersuchungen, wie das Aethyl, wie andere Alkoholradicale aus den Producten der Einwirkung von Zink auf die Jodverbindungen dieser Radicale isolirt werden können. Wohl wurden zunächst die kleinsten Theilchen dieser Körper: des Methyls, des Aethyls, des Amyls u. s. w. als durch die Formeln C^2H^3, C^4H^5, $C^{10}H^{11}$ u. s. w. zu repräsentirend betrachtet; durch Formeln, welche nur halb so großer Raumerfüllung im Gas- oder Dampfzustand als die sonst gewöhnlich vorkommende entsprechen, und die dem Gesetz der paaren Atomzahlen entgegen sind. Aber was nun, 1850, von Gerhardt, dann von A. W. Hofmann, von Wurtz behauptet wurde, daß diesen Kohlenwasserstoffen nach dem chemischen Verhalten derselben, nach den Siedepunktsdifferenzen die der normalen Raumerfüllung und dem eben erwähnten Gesetze entsprechenden verdoppelten Formeln zuzutheilen seien, fand, wenn es auch damals durch Frankland und durch Kolbe bestritten wurde, mehr und mehr Zustimmung; was die ersteren Chemiker als das Richtige ansahen, was Laurent 1850 dahin erläuterte, daß bei dem Freiwerden eines s. g. Alkoholradicals je zwei Atome desselben sich zu Einem kleinsten Theilchen des Körpers im freien Zustande desselben vereinigen, was Hofmann (welcher die Realisirung des Gedankens auch, aber ohne das gehoffte Resultat zu erzielen, versuchte) und Brodie da voraussahen: daß auch wohl zwei Atome ver-

schiedener Alkoholradicale sich zu Einem kleinsten Theilchen eines im freien Zustand auftretenden Körpers vereinigen können, — es wurde 1855 durch Wurtz' Darstellung der s. g. gemischten Alkoholradicale bestätigt.

Daß den Alkoholradicalen, je nachdem sie im freien Zustand oder in Verbindungen enthalten sind, zwei verschiedene Formeln, die Gewichte von zweierlei kleinsten Theilchen ausdrückend, zukommen, wurde jetzt von den Meisten als festgestellt beurtheilt. Jetzt gewann die von Laurent vertretene Vorstellung von den Moleculargewichten und den Atomgewichten, und wie diese auch bei dem nämlichen Körper zu unterscheiden seien, wachsende Beachtung. Was man bisher für das Cyan, für unzerlegbare Körper noch nicht zugestanden hatte: daß je zwei, daß überhaupt mehrere gleichartige Atome zur Bildung Eines kleinsten Theilchens eines Körpers, so wie dieser im freie nZustand existirt, zusammentreten können, Das wurde nach der Entscheidung der Frage über die Constitution der freien Alkoholradicale von den Meisten nicht mehr in Abrede gestellt und die Formeln $(C^2N)^2$, Cl^2, H^2 u. s. w. wurden als wirklich dem freien Cyan, dem freien Chlor oder Wasserstoff zukommend anerkannt. Doch kamen da die von Gerhardt und im Anschluß an Dessen Ansicht von Laurent dem Kohlenstoff, dem Sauerstoff und den vom letzteren sich ähnlich verhaltenden Elementen beigelegten, denen der meisten anderen Elemente gegenüber im Vergleiche zu den früheren Annahmen verdoppelten Atomgewichte noch nicht, so wenig als vorher (vgl. S. 731 f.), in allgemeineren Gebrauch.

Die Ueberzeugung, daß die von ihnen angenommenen (die verdoppelten) Atomgewichte den eben genannten Elementen wirklich zukommen, hatte indessen den Vorkämpfern der neueren Ansichten bald Grund dafür abgegeben, der Typentheorie, so wie diese von Dumas 1840 dargelegt worden war (vgl. S. 617 f.), nicht zuzustimmen; und die Ermittelung jener Atomgewichte zusammen mit Dem, was bezüglich der Beilegung berichtigter

Molecularformeln an mehrere Körper erkannt wurde, bot dann Anhaltspunkte dafür, in anderer Weise die Zusammensetzungen verschiedener Verbindungen zu vergleichen und namentlich die von complicirteren Verbindungen auf die von einfacheren zu beziehen. — Dumas hatte es als möglich angesehen, die Verbindungen durch Zutheilung an gewisse s. g. mechanische Typen und weitere Eintheilung jedes derselben in s. g. chemische Typen zu classificiren, und als demselben mechanischen Typus zugehörig alle diejenigen Verbindungen betrachtet, welche in ihren kleinsten Theilchen, nämlich den die Zusammensetzung derselben ausdrückenden Formeln, die nämliche Anzahl von Aequivalenten unzerlegbarer Körper enthalten; für die da in Betracht kommenden Elemente in Uebereinstimmung mit Dem, was wir jetzt noch unter den Aequivalenten derselben verstehen, hatte er den Alkohol $C^4H^6O^2$ und die Essigsäure $C^4H^4O^4$ ($C = 6$, $O = 8$ für $H = 1$) demselben mechanischen Typus eingereiht. Als Gerhardt 1842 (vgl. S. 721 ff.) zu dem Resultate kam, daß die bisher für Kohlenstoff und Sauerstoff angenommenen Atomgewichte zu verdoppeln seien, und er die so verdoppelten Gewichte als die wahren Aequivalentgewichte dieser Elemente bezeichnete, sprach er sich dagegen aus, daß Alkohol und Essigsäure, jetzt C^2H^6O und $C^2H^4O^2$ ($C = 12$, $O = 16$ für $H = 1$) Glieder desselben Typus seien, weil sie verschiedene Anzahlen von Aequivalenten der sie zusammensetzenden Elemente enthalten.

Andererseits ergaben sich jetzt solche Verbindungen als die nämliche Anzahl von Atomen in ihren kleinsten Theilchen enthaltend, welche man früher als auch in dieser Beziehung sehr ungleich constituirte angesehen hatte. Auf Grund der jetzt von ihm angenommenen Atomgewichte stellte Laurent schon 1846 in der S. 726 ff. besprochenen Abhandlung mit dem Wasser HHO einerseits s. g. Metalloxydhydrate HMO und wasserfreie Metalloxyde MMO, andererseits das s. g. Hydrat der unterchlorigen Säure ClHO, die s. g. wasserfreie unterchlorige Säure ClClO und Salze dieser Säure ClMeO zusammen. Was hier für einfachere Verbindungen versucht war: sie als in analoger Weise

zusammengesetzt zu betrachten, wurde auch für complicirtere angestrebt. Damals schon in der Art, daß man auch Atomgruppen als unzerlegbare Atome in einfacheren Verbindungen ersetzend ansah; wie denn Laurent 1846 der soeben in Erinnerung gebrachten Zusammenstellung verschiedener Verbindungen mit Wasser HHO auch die des Alkohols EtHO und des Aethers EtEtO (wo Et die als Aethyl benannte Atomgruppe bedeutete) hinzufügte; aber zunächst namentlich bei chemisch sich ähnlich verhaltenden Verbindungen. Bereits 1845*) hatte Laurent Salzen derselben Säure, welchen damals sehr unter sich abweichende Formeln beigelegt waren, (den schwefelsauren Salzen auch so verschiedener Basen, wie Eisenoxydul und Eisenoxyd, und selbst schwefelsauren Doppelsalzen) Formeln von übereinstimmendem Muster zu geben versucht, indem er die Möglichkeit annahm, dasselbe Metall könne in verschiedenen Verbindungen mit verschiedenen s. g. Atomgewichten enthalten sein (die Unterscheidung von Fe und fe wurde damals von ihm gemacht) und Bruchtheile s. g. Atomgewichte verschiedener Metalle können zusammen wie 1 Atomgewicht Eines Metalles in Verbindungen eingehen. Welche übele Beurtheilung auch damals und noch einige Zeit später solche Annahmen fanden, wir haben ihrer hier zu gedenken als Zeugniß dafür abgebend, wie es damals schon drängte, auch anscheinend sehr ungleichartige Verbindungen als doch im Wesentlichen nach dem nämlichen Muster zusammengesetzt zu erfassen, und dieses Streben führte bald dahin, nochmals in einer, der Hauptlehre der Radicaltheorie mindestens einigermaßen sich wieder nähernden Weise complicirtere Verbindungen als in der Beziehung zu einfacheren stehend zu betrachten, daß unzerlegbare Atome in den letzteren durch Atomgruppen in den ersteren ersetzt seien, und zwar durch Atomgruppen, welchen nicht etwa, (so wie z. B. der Untersalpetersäure oder einer Atomgruppe von der Zusammensetzung derselben) das Vermögen zuerkannt war, Elemente im eigentlichen Sinne

*) Vgl. Comptes rendus de l'Acad. des sc., T. XX, p. 851.

des Wortes (unter Belassung des chemischen Charakters der Verbindung) zu substituiren.

In der Aufstellung der s. g. neueren Typentheorie, deren Ausbildung wir jetzt zu verfolgen haben, wurde Dies versucht. Was diese in der eben angedeuteten Weise leisten wollte, war schon lange vorher versucht worden. Die Radicaltheorie beruhte bereits auf der Vergleichung complicirter zusammengesetzter organischer Substanzen mit einfacher zusammengesetzten unorganischen, auf der Beziehung der ersteren auf die letzteren unter Annahme, daß in jenen Zusammengesetztes an der Stelle von Unzerlegbarem in diesen stehe; und noch weiter war in solcher Beziehung — gleichfalls unter der Annahme, daß zusammengesetzte Körper in ähnlichen Verbindungsformen an der Stelle von einfachen stehen können — die s. g. erweiterte Wasserstoffsäurentheorie oder Binartheorie der Salze gegangen, welche auch die Hydrate sauerstoffhaltiger Säuren und die Salze der letzteren als den einfachst zusammengesetzten Wasserstoffsäuren und den von denselben gebildeten Salzen analoge Verbindungen betrachtet: die ersteren Körper, wie man sich später ausdrückte, auf die letzteren bezogen hatte. Aber so, wie der neue Versuch sich gestaltete, unterschied er sich doch wesentlich von seinen Vorläufern.

Ich hatte S. 709 f. daran zu erinnern, wie unsicher es nach der Aufstellung der Typentheorie war, welche Atomgruppen von den Anhängern dieser Theorie als zusammengesetzte Radicale zu betrachten seien. Der Begriff solcher Radicale erhielt sich immer noch als ein zulässiger und selbst nothwendiger; weniger gegen die Beibehaltung dieses Begriffes als gegen die ausgedehnte Anwendung desselben und namentlich gegen die Art und Weise, in welcher dem dualistischen System gemäß von ihm zur Annahme einer großen Zahl hypothetischer Körper Gebrauch gemacht worden war, richtete sich die Bekämpfung durch die Vertreter des unitarischen Systemes. Aber wie auch diese Letzteren (vgl. S. 713 f.) das kleinste Theilchen jeder Verbindung als etwas ganz in sich Zusammenhängendes hinstellten und dafür

eine Auffassung beanspruchten, die von der bisher für wahr gehaltenen Betrachtung jedes solchen Theilchens als etwas aus zwei gesonderten Theilen Bestehenden ganz verschieden sei: davon, daß das so Zusammenhängende in sich gegliedert sei, kamen auch sie nicht ab. Nur in unbestimmter Weise war zwar bei Dumas' Versuch einer Typentheorie (S. 617 ff.) über die Lagerung der Atome innerhalb solcher Theilchen von Verbindungen gesprochen, höchstens angegeben worden, für welche Verbindungen eine ähnliche Lagerung der Atome anzunehmen sei ohne diese zu präcisiren, aber die Abhängigkeit der Eigenschaften einer Verbindung von der Lagerung der in ihr enthaltenen elementaren Atome war doch ausdrücklichst hervorgehoben worden. Bestimmter hatte sich Laurent bei der Aufstellung seiner Kerntheorie (vgl. S. 610 f.) darüber ausgesprochen, wie man sich die Lagerung der ein kleinstes Theilchen einer Verbindung zusammensetzenden Atome zu denken habe: welche Atome als im Kern befindlich, welche als an denselben angelagert zu betrachten seien. Die Kerntheorie war eigentlich nicht der unitarischen Lehre entsprechend gewesen; später, wo Laurent zu den Repräsentanten der letzteren gehörte, trat die Auffassung des Kernes und des ihm Angelagerten als wirklich gesondert in einer Verbindung existirender Theile derselben mehr zurück. Etwas einerseits darauf, wie man sich die Gliederung von Verbindungen denken könne, andererseits auf die Beachtung von Atomgruppen als Partien, wenn gleich nicht gesonderten Bestandtheilen einer Verbindung Gehendes trat auch 1843 *) bei Laurent hervor in Dessen damals versuchter Classification der organischen zugleich mit unorganischen Verbindungen nach gewissen Abtheilungen, die man wohl als je Verbindungen von gleichem Typus einschließend auffassen könnte, in welchen verschieden zusammengesetzte Atomgruppen an derselben Stelle stehen und mit dem nämlichen Anderen vereinigt seien. — Weniger Beachtung schenkte Gerhardt damals Dem, was sich als die Gliederung des

*) Comptes rendus de l'Acad. des sc., T. XVII, p. 311.

Molecules eine Verbindung bezeichnen läßt, und die empirischen Molecularformeln gebrauchte er in seinem, 1844 und 1845 veröffentlichten Précis de chimie organique lieber als solche, welche Etwas bezüglich dieser Gliederung andeuten. Er habe in diesem Werke, sagte Gerhardt in dem Vorworte zu demselben, den s. g. rohen Formeln den Vorzug gegeben, er habe chemische Typen angenommen, um desto leichter zu allgemeinen Gesetzen zu gelangen, welche von allen Theorien über im Voraus angenommene Neigungen der Atome vollkommen unabhängig seien; er sei mit rationellen Formeln sparsam gewesen, nicht als ob er in der ganzen organischen Chemie lediglich Zusammensetzungsverhältnisse zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff finden möchte, sondern deßhalb, weil diese Zahlenverhältnisse die einzige positive Sache seien, über welche man sich allgemein verständigen könne. Noch gegen den Schluß des genannten Werkes hin erörterte Gerhardt, die Gruppirungen der Elemente in den Verbindungen oder die Constitution derselben, welche man durch die rationellen Formeln auszudrücken suche, seien zwar auch zu beachten, aber die Constitution der Körper lasse sich nur in relativer Weise erkennen; jede rationelle Formel sei nur der Ausdruck einer Metamorphose des betreffenden Körpers, einer Reaction, und je nach den Vorgängen, die man ausdrücken wolle, können verschiedene rationelle Formeln, bis in's Unendliche umgeändert, anwendbar sein; und doch mußte auch Gerhardt hier sich dahin aussprechen, das Verhalten solcher Verbindungen, welche (wie die Amide oder die s. g. zusammengesetzten Aetherarten) aus gewissen Substanzen (Ammoniak oder Alkoholen und Säuren) unter Ausscheidung bestimmter Elemente (der des Wassers) entstehend Reste (vgl. S. 712) der ersteren in sich enthalten: bei Zuführung dieser Elemente wieder jene Substanzen zu geben, scheine zu beweisen, daß die Reste in jenen Verbindungen bis zu einem gewissen Grade noch dieselbe Anordnung ihrer Elemente haben, wie sie in den Substanzen, aus denen sie stammen, ist. — Die Frage über die innere Gliederung der zusammengesetzten Mole-

cüle behielt Laurent fortdauernd fester im Auge; so wenn er 1845 in verschiedenen Abhandlungen*) sich dahin aussprach, in den complicirteren Verbindungen habe man, er sei davon überzeugt, nicht Eine Gruppe von Atomen sondern gewiß mehrere, aber zu der Auffindung derselben komme man auf dem von den Chemikern bisher eingeschlagenen Wege nicht, und wieder hervorhob, die Aneinanderordnung der Atome im Molecul sei, wie er schon lange vermuthet habe, sicherlich von größerem Einfluß auf die Eigenschaften der Materie, als die Natur der Atome. Dieser Ueberzeugung gab Laurent noch in seinem, unbeeinflußt von Gerhardt's Aufstellung der s. g. neueren Typentheorie abgefaßten letzten Werke**) Ausdruck, wo er als etwas wohl zu Beweisendes anerkannte, daß allerdings für die Aneinanderlagerung der elementaren Atome eine Prädisposition vorhanden sei, welche die chemischen Eigenschaften gewisser Verbindungen zu erklären gestatte; in den Nitroverbindungen mit den sie auszeichnenden Eigenschaften, in den Verbindungen bestimmter Säuren, bestimmter organischer Basen u. s. w. müssen bestimmte Gruppen von Atomen enthalten sein, auf deren Vorhandensein das der Eigenschaften, welche die betreffenden Verbindungen charakterisiren, beruhe, aber diese Aneinanderordnung an sich für einzelne Verbindungen und die in ihnen enthaltenen Gruppen zu ermitteln, sei unmöglich und man könne nur erkennen, ob sie für einen gewissen Körper die nämliche sei, wie für einen gewissen anderen. — Eine Auffassung der chemischen Verbindungen zu geben, welche nach der Meinung vieler Chemiker wirklich Etwas bezüglich der Aneinanderordnung der elementaren Atome oder der Atomgruppen lehre und welche jedenfalls von dem größten Einflusse dafür gewesen ist, zu was spätere Forschung in dieser Richtung geführt hat, fiel jedoch nicht Laurent, sondern Gerhardt zu; diese Auffassung war die so eben schon erwähnte Beziehung verschiedener Verbindungen auf gewisse Grundtypen.

---

*) Z. B. Compt. rend. de l'Acad. des sc., T. XXI, p. 860 u. 1414.

**) Méthode de chimie; namentlich p. 321 ss. u. 392 ss.

Was die Verbindungsformen angeht: in welcher Anzahl und nach welchem Verhältnisse die Bestandtheile der Verbindungen in diesen enthalten seien, war bis gegen die Mitte des vierten Decenniums unseres Jahrhunderts in der Art aufgefaßt worden, daß jede Verbindung aus zwei, selbst noch zusammengesetzten oder unzerlegbaren Bestandtheilen zusammengefügt sein müsse; und fast eben so oft als Dieses war in dem Vorhergehenden in Erinnerung zu bringen, daß mit dem Aufkommen und der Ausbildung der Substitutionslehre Bekämpfung jenes früheren Dogma's verknüpft war. Man schreibe doch der Natur gar kleinliche Verhältnisse zu, meinte Gerhardt 1848 in seiner Introduction à l'étude de la chimie, wenn man ihr Schöpfungsvermögen auf die Hervorbringung von Verbindungen nach einem einzigen Zusammenfügungs-Typus: dem von der electrochemischen Doctrin statuirten beschränkt sein lasse; die Typen seien gewiß zahlreicher. Aber von einer unbestimmten Vielfachheit der Verbindungsformen oder Typen zu der Erkenntniß einer kleineren bestimmten Anzahl derselben zu gelangen, wendete sich bald die Richtung, in welcher die den neueren Ansichten gemäß sich weiter entwickelnde Wissenschaft Uebersichtlichkeit für die Betrachtung verschiedener Verbindungen, Erkenntniß der Beziehungen zwischen einzelnen derselben zu erlangen suchte.

Wie Laurent bereits 1846 Verbindungen der verschiedensten Art: s. g. Metalloxydhydrate und wasserfreie Metalloxyde, einzelne wasserfreie Säuren, die s. g. Hydrate und die Salze derselben, Alkohol und Aether mit Wasser HHO als an der Stelle von Wasserstoff in diesem Anderes enthaltend zusammengestellt hatte, darüber wurde S. 743 berichtet. — An diese Art der Gruppirung und Vergleichung verschiedener Körper schlossen sich zunächst, aber weiter gehend und später allgemeiner Anerkanntem in mehrfacher Hinsicht vorgreifend, die Betrachtungen an, welche Sterry Hunt 1848 und 1849*) über die Bezieh-

*) American Journal of Science and Arts, 2. series, Vol. V, p. 265; Vol. VI, p. 173; Vol. VII, p. 399 u. Vol. VIII, p. 89. Vgl.

... Verbindungen unter einander und compli-
...cirter auf einfachere, und über die Classification
... Verbindungen vorbrachte. Damals schon stellte
... er das Wasser H^2O^2 ($H=1$, $O=8$, $C=6$, $N=14$)
... Anfangsglied der homologen Reihe der Alkohole
... $H O^2$ hin, ebenso wie den Wasserstoff H^2 als das Anfangs-
... Reihe homologer Kohlenwasserstoffe: des Sumpfgases
... Damals schon sprach er aus, daß die sauerstoffhaltigen
... salzigen Verbindungen sich auf den Typus H^2O^2 beziehen
... und an die Betrachtung, wie die einbasische Salpetersäure
... NO^4HO^2 sich von dem Wasser H^2O^2 ableite, knüpfte er
... Voraussagung der Existenz der s. g. wasserfreien Salpeter-
... $(NO^4)^2O^2$. Verschiedene Kohlenwasserstoffe, chlorhaltige
Derivate derselben u. a. bezog Hunt auf den Typus H^2; Ver-
vielfachungen des letzteren Typus schlug er damals vor, um
verschiedene Chlorverbindungen — aber anders, als man Dies
später that — auf sie beziehen zu können, und wie er die ein-
basischen Säuren auf 1 Mol. Wasser H^2O^2 bezog, nahm er
auch schon — doch gleichfalls in einer mit den späteren Vor-
stellungen nicht übereinstimmenden Weise — für die Ableitung
der zweibasischen Säuren zwei, für die der dreibasischen drei Mol.
Wasser in Anspruch. Diese in Nord-Amerika veröffentlichten
Betrachtungen übten indessen in Europa nicht irgend erhebliche
Wirkung aus; dafür, daß sie hätten Geltung gewinnen können,
fehlte wiederum, daß sie im Zusammenhange mit wichtigen Er-
weiterungen des empirischen Wissens vorgebracht oder doch auf
neue solche Erweiterungen gestützt gewesen und unter dem Ein-
drucke der letzteren von den Chemikern beurtheilt worden wären.

Mit größerer Wirkung wurde die durch Laurent versuchte
Art der Vergleichung verschiedener Verbindungen mit Wasser
bald und in weitergehender Weise von Williamson wieder
aufgenommen, nachdem Dieser 1850 die Beziehung, in welcher

...nt's Reclamation seines Antheiles an der Begründung der neueren
...theorie in Compt. rend. de l'Acad. des sc., T. LII, p. 247.

der Aether zum Alkohol steht, außer Zweifel gesetzt hatte (vgl. S. 738). In einer Abhandlung über die Aetherbildung*) legte Williamson 1851 dar, daß, so wie Alkohol $\frac{H}{C^2H^5}O$ und Aether $\frac{C^2H^5}{C^2H^5}O$ als Wasser $\frac{H}{H}O$, in welchem 1 bez.=w. 2 At. Wasserstoff durch die Atomgruppe C^2H^5, das Aethyl, Ersetzung gefunden haben, zu betrachten seien, so man nach den Beziehungen der Essigsäure zum Alkohol auch die erstere als $\frac{C^2H^3O}{H}O$ zu betrachten habe: als Wasser, in welchem 1 At. Wasserstoff durch die als Othyl bezeichnete Atomgruppe C^2H^3O ersetzt sei; in der Essigsäure wurde jetzt ein sauerstoffhaltiges Radical angenommen, in seiner Beziehung zu dieser Säure derjenigen entsprechend, als in welcher zu der Benzoësäure stehend nahezu 20 Jahre früher (vgl. S. 566 f.) in der letzteren das sauerstoffhaltige Benzoyl als Radical angenommen worden war. Das hier angewendete Verfahren, die rationelle Constitution von Verbindungen durch Vergleichung derselben mit Wasser anzugeben, scheine ihm, sagte da Williamson, weithin sich erstreckender Ausdehnung fähig, und er stehe nicht an zu sagen, daß die Einführung desselben zur Vereinfachung unserer Ansichten sich nützlich erweisen werde, indem dann ein fester Anhaltspunkt, ein gleichförmiger Maßstab für die Vergleichung von Verbindungen zur Beurtheilung derselben gegeben sei. Und in demselben Jahre legte er in einer Abhandlung über die Constitution der Salze**) dar, daß seiner Ansicht nach für alle unorganischen und für die bestbekannten organischen Verbindungen die Beziehung derselben auf eine einzige Verbindungsform, einen einzigen Typus genüge: auf den Typus des Wassers $\frac{H}{H}O$; in einigen Fällen sei die Beziehung auf ein Multiplum dieser Formel des Wassers nöthig. So seien

*) Quarterly Journal of the Chemical Society, Vol. IV, p. 229; Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXXI, S. 73.

**) Aus der Chemical Gazette f. 1851 im Quart. Journ. of the Chem. Soc., Vol. IV, p. 350.

die Metalloxyde und die s. g. Hydrate derselben als $\frac{Me}{Me}O$ und $\frac{H}{Me}O$ auf Wasser $\frac{H}{H}O$ zu beziehen, so die Alkohole und die (s. g. einfachen) Aether, so aber auch die Säuren und ihre Salze: die Essigsäure z. B. gemäß der so eben angegebenen Betrachtungsweise, nach welcher auch eine Verbindung $\frac{(C^2H^3O)}{(C^2H^3O)}O$ existiren könne: wasserfreie Essigsäure, die zu dem s. g. Essigsäurehydrat in derselben Relation stehen würde, wie der Aether zum Alkohol, und in dieser Relation (die beiden Wasserstoffatome des Wassers durch Atomgruppen ersetzt enthaltend) stehen alle s. g. wasserfreien Säuren zu ihren Hydraten (Wasser, in welchem nur 1 At. Wasserstoff durch eine säurebildende Atomgruppe ersetzt sei). Wie dann die Salze von Säuren, wie die Aether derselben zu betrachten seien, bedurfte kaum besonderer Darlegung; und dafür, wie Williamson seine Ansicht auf unorganische Säuren und die Salze derselben erstrecken zu können glaubte, genügte, daß er in der Salpetersäure 1 At. Wasserstoff im Wasser als durch die, in organischen Verbindungen so oft an die Stelle von Wasserstoff tretende Atomgruppe NO^2 ersetzt ansah, dem salpetersauren Kali die Formel $\frac{NO^2}{K}O$ beilegte, die s. g. Hydrate der verschiedenen Säuren des Chlors als $\frac{Cl}{H}O$, $\frac{(ClO)}{H}O$, $\frac{(ClO^2)}{H}O$, $\frac{(ClO^3)}{H}O$ formulirte (es ist wohl unnöthig, zu erinnern, daß die chemischen Zeichen hier immer die Gerhardt'schen Atomgewichte bedeuteten). Aber später allgemeiner angenommene Betrachtung vorbereitend war namentlich noch, wie Williamson mehrbasische Säuren auf die vervielfachte Formel des Wassers zu beziehen anfing: das s. g. Hydrat der zweibasischen Schwefelsäure und die Kalisalze derselben auf die verzweifachte Formel des Wassers, $\frac{H^2}{H^2}O^2$, unter Annahme, daß schweflige Säure ein des Eintretens an die Stelle von Wasserstoff fähiges Radical

sei, indem er die Formeln jener Verbindungen $\binom{SO^2}{H^2}O^2$, $\binom{SO^2}{HK}O^2$, $\binom{SO^2}{K^2}O^2$ schrieb.

Auch Verbindungen, welche keinen Sauerstoff noch an Stelle desselben ein ihm ähnlich functionirendes Element (wie z. B. Schwefel) enthalten, glaubte Williamson damals bezüglich der Art der Zusammenfügung ihrer Bestandtheile dem Wasser $\frac{H}{H}O$ vergleichen zu können: das kurz vorher von Wurtz entdeckte Aethylamin z. B. unter Beilegung der Formel $\binom{C^2H^5}{N}(H^2)$ an es und unter Deutung der Entstehung dieser Verbindung in der Art, daß bei der Zersetzung von 1 At. Cyansäureäther, $\binom{C^2H^5}{(NC)}O$, durch 2 At. Kalihydrat, 2HKO, 1 At. Kohlenoxyd und 2 At. Wasserstoff ihre Stellen wechseln und so Aethylamin und kohlensaures Kali $\binom{CO}{K^2}O^2$ sich bilden. Diese Betrachtungsweise trat aber zurück vor einer anderen, gerade auf die Bekanntschaft mit einer größeren Zahl von Gliedern der Classe von Verbindungen gestützten, zu welcher auch das Aethylamin gehört.

Die Existenz von Basen, welche aus 1 Aeq. eines Alkoholradicals und 1 Aeq. Amid NH^2 sich zusammensetzend den Charakter des Ammoniaks besitzen müßten und sich dem letzteren ganz ähnlich verhalten würden, war durch Liebig 1839*) vorausgesehen worden. Als so constituirt betrachtete auch Wurtz das Aethylamin und die ihm homologen Basen, als er diese Verbindungen 1849**) mittelst Einwirkung von Kalihydrat auf die Aether der Cyan- und der Cyanursäure und auf gewisse, von ihm entdeckte und als dem Harnstoff homolog aufgefaßte Sub-

*) In der damals veröffentlichten, den Artikel „Basen, organische“ enthaltenden Lieferung des von Liebig, Poggendorff und Wöhler herausgegebenen Handwörterbuchs der Chemie (Bd. I, S. 698 f.).

**) Compt. rend. de l'Acad. des sc., T. XXVIII, p. 223; Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXI, S. 330.

stanzen darstellte und kennen lehrte, aber gleichzeitig sprach er auch aus, daß man dieselben ansehen könne als Ammoniak, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. eines Alkoholradicals ersetzt sei. In mehrerlei Weise ließ sich die Constitution dieser merkwürdigen Verbindungen auslegen; trat doch selbst noch eine Erinnerung an die Aetherintheorie in Dumas' Darlegung*) hervor: so wie durch Zufügen von einem oder mehreren Aeq. Kohlenwasserstoff C^2H^2 ($C = 6$ für $H = 1$) zu Wasser sich verschiedene Alkohole und verschiedene Aether bilden, so können auch durch Zutreten von einem oder mehreren Aeq. jenes Kohlenwasserstoffs zu Ammoniak die von Wurtz dargestellten neuen Basen entstehen. Doch gewann die Ansicht, daß diese Basen Ammoniak seien, in welchem an der Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff 1 Aeq. eines Alkoholradicals stehe, die Oberhand; konnten auch zunächst nach der Darstellung dieser Basen noch mehrere Deutungen der Constitution derselben wie gleichberechtigte hingestellt werden, so erschien doch bald jeder Zweifel darüber als weggeräumt, welche von diesen Deutungen die richtigere sei. Die von A. W. Hofmann schon seit mehreren Jahren verfolgten Untersuchungen über flüchtige organische Basen gaben bei der unablässigen Weiterführung derselben die Anhaltspunkte zur Entscheidung ab. Für solche Basen und namentlich für das in Hofmann's Händen so oft zum Ausgangsmaterial für wichtige Entdeckungen gewordene Anilin war die Analogie ihres Verhaltens mit dem des Ammoniaks nach verschiedenen Richtungen hin erkannt; eine Erklärung dafür bot sich, wenn man im Anschluß an Berzelius' Vorstellungen (vgl. S. 613 u. 620 f.) jene Basen als Ammoniak NH^3 und einen Paarling, das Anilin als den Kohlenwasserstoff $C^{12}H^4$ als Paarling ($C=6$ für $H=1$) enthaltend betrachtete, und Hofmann selbst sah es 1848**) als in hohem Grade wahrscheinlich an, daß die organischen Basen

*) Compt. rend., T. XXIX, p. 203; Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 342.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXVII, S. 172.

gepaarte Ammoniakverbindungen seien. Er selbst fand jedoch dann Thatsachen, welche dieser Auffassung widersprachen: aus der Erfahrung, daß aus Anilinsalzen durch Erhitzen derselben oder Behandlung mit wasserentziehenden Agentien nicht so viel Wasser zum Austreten zu bringen ist als aus den entsprechenden Ammoniaksalzen, zog er 1849*), bald nach dem Bekanntwerden der von Wurtz dargestellten neuen Basen, die Folgerung, daß das Anilin nicht mehr Ammoniak mit dem vollen Wasserstoffgehalte desselben in sich enthalten könne sondern daß es richtiger sei, es, Liebig's vorhin in Erinnerung gebrachter Ansicht gemäß, als aus Amid NH^2 und dem zusammengesetzten Radical Phenyl $C^{12}H^5$ bestehend zu betrachten, oder als ein Substitutionsproduct des Ammoniaks: als Ammoniak, in welchem Ein Wasserstoffäquivalent durch Phenyl ersetzt sei. Da auch schon konnte Hofmann als weitere Belege für die letztere Ansicht bietend die Resultate anführen, welche ihm zu jener Zeit seine Untersuchungen über das Verhalten des Anilins und des Ammoniaks zu den Bromverbindungen der Alkoholradicale ergeben hatten. Nach der von Hofmann hierbei gefundenen Bildungsweise des Aethylamins und der Homologen desselben mußte die Deutung der Constitution dieser Verbindungen als die wahrscheinlichste angesehen werden, daß sie Ammoniak seien, in welchem Ersetzung eines Wasserstoffäquivalentes durch ein Aequivalent eines Alkoholradicals stattgefunden habe, und auch Wurtz gab ihr 1850 bei der ausführlicheren Darlegung seiner Arbeiten über diese Verbindungen den Vorzug**), unter Beibringung noch weiterer Beweise dafür, daß auch diese organischen Basen sich nach gewissen Richtungen hin anders verhalten wie Ammoniak und sich nicht als noch Ammoniak mit dem vollen Wasserstoffgehalte desselben enthaltend betrachten lassen. Aber ein entscheidender Beweis für die Richtigkeit dieser Deutung wurde zudem noch gegeben durch die von Hofmann in jenen

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXIV, S. 38 ff.

**) Annales de chim. et de phys., 3. série, T. XXX, p. 498.

Untersuchungen gemachte Entdeckung, daß von den drei Wasserstoff-äquivalenten des Ammoniaks nicht nur Eines, sondern auch ein zweites und selbst das dritte durch Alkoholradicale ersetzt werden kann, unter Bildung einer Anzahl, theilweise unter sich isomerer Verbindungen, welche alle noch mit dem Ammoniak die Eigenschaft der Flüchtigkeit, wenn auch in sehr wechselndem Grade theilen, welche namentlich alle noch gerade so wie das Ammoniak sich mit Säuren zu Salzen vereinigen. Alle diese Verbindungen bezog jetzt Hofmann ausdrücklich auf das Ammoniak H^3N als Typus derselben; unter Bezeichnung der drei im Ammoniak befindlichen Wasserstoffäquivalente oder sie vertretender Atomgruppen mit X, Y und Z sprach er sich 1850 in der ausführlicheren Mittheilung der Untersuchungen, auf welche ich hier zuletzt wiederholt Bezug zu nehmen hatte, dahin aus*), die Erfahrung habe gelehrt, daß sich der Typus $\left.\begin{matrix}X\\Y\\Z\end{matrix}\right\}N$ in mannigfacher Weise andere elementare Gruppen aneignen könne, ohne seinen ursprünglichen Charakter einzubüßen.

Was hier gezeigt, was hier ausgesprochen war, übte einen mächtigen Einfluß auf die Ausbildung der Vorstellung aus, daß man sich Verbindungen von sehr verschiedenen Anzahlen in ihren kleinsten Theilchen enthaltener elementarer Atome als doch nach demselben Typus oder derselben Art des Aufbau's der kleinsten Theilchen aus Partien der Atome zu denken habe: in der Art nämlich, daß da, wo in einer oder einigen solchen Verbindungen elementare Atome einen gewissen Platz einnehmend stehen, in anderen an der Stelle dieser Atome Gruppen von Atomen und zwar auch kohlenstoffhaltige, s. g. organische zusammengesetzte Radicale vorhanden sein können. Vergegenwärtigen wir uns noch einmal, wie der Begriff von Verbindungen, welche demselben Typus zugehören, sich in die Chemie eingeführt und ausgebildet hatte. Verbindungen von gleichem chemischem Charakter, in deren kleinsten Theilchen die nämliche

*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXIV, S. 174.

Anzahl elementarer Atome enthalten sind, wie z. B. Essigsäure und Chloressigsäure, waren es gewesen, an welchen zunächst die Erfassung dieses Begriffes sich in einer zu Beachtung kommenden Weise versucht hatte. Daran schloß sich die Erkenntniß, daß auch Verbindungen von ungleicher Anzahl in ihren kleinsten Theilchen enthaltener elementarer Atome so übereinstimmenden Charakter zeigen können, daß sie demselben Typus zuzurechnen seien: gewisse stickstofffreie Substanzen z. B. und durch Einwirkung von Salpetersäure auf sie entstehende Körper, in welchen letzteren eine Gruppe von der Zusammensetzung der Untersalpetersäure als an der Stelle von Wasserstoff in den ersteren stehend anerkannt wurde; aber hier, wo die Fortdauer desselben Typus bei Ersetzung eines oder mehrerer elementarer Atome durch eine Atomgruppe auf Grund der Fortdauer des chemischen Verhaltens anzunehmen war, handelte es sich um bereits ziemlich complicirt zusammengesetzte Verbindungen, deren einfachere selbst eine genügende Vermuthung darüber, wie der Bau ihrer kleinsten Theilchen sei, nicht zuließen. Dann war die Ausbildung der schon vorher vorgebrachten Vorstellung gekommen, es können auch ungleich sich verhaltende Substanzen auf denselben Typus bezogen werden: in der Richtung, daß gewisse Verbindungen als eine einfachst zusammengesetzte Substanz, als Wasser aufgefaßt wurden, in welchem an der Stelle von Wasserstoff kohlenstoffhaltige Atomgruppen stehen. Die Einführung derartiger Gruppen an die Stelle unzerlegbarer Atome war bisher auf solche Fälle beschränkt gewesen, in welchen durch diese Einführung das chemische Verhalten der vorher dagewesenen Verbindung abgeändert wird: so bei der Einführung eines s. g. Alkoholradicals an die Stelle von Wasserstoff in eine Säure oder in einen Alkohol. Die unter Annahme einer Einführung organischer Radicale an die Stelle von Wasserstoff oder einer Vertretung des letztern durch erstere auf den nämlichen Typus und auf Wasser bezogenen Verbindungen hatten einen verschiedenen chemischen Charakter und einen anderen als das Wasser, und die Beziehung selbst konnte mehr als eine formal zulässige denn

als eine beurtheilt werden, für welche, daß sie der Wirklichkeit entspreche, durch die Natur der betreffenden Substanzen bezeugt sei. Jetzt aber waren Verbindungen bekannt, welche nach der Uebereinstimmung des chemischen Charakters, die sie unter einander und mit dem Ammoniak zeigen, und danach, wie eine Anzahl derselben von dem Ammoniak aus darzustellen war, als unter einander ähnlich und so wie das Ammoniak gebaut zu betrachten waren: von ihm nur dadurch sich unterscheidend, daß und wie viel von dem in dem letzteren enthaltenen Wasserstoff in ihnen durch Kohlenwasserstoffgruppen, s. g. Alkoholradicale von gleicher oder verschiedener Zusammensetzung vertreten ist. Eine neue und kräftige Stütze war der Ansicht gegeben, daß man diese Gruppen als besondere Bestandtheile, wie der jetzt unter diesem Gesichtspunkt aufgefaßten organischen Basen, so auch noch anderer organischer Verbindungen anzuerkennen habe; ein neuer und starker Anhaltspunkt aber namentlich der Vorstellung, daß complicirter zusammengesetzte Verbindungen auf einfacher zusammengesetzte als den Typus, die Bauart der kleinsten Theilchen angebend zu beziehen seien. Und die Mannigfaltigkeit der Verbindungen, die sich einem und demselben Typus zutheilen lassen, trat sofort bei der jetzt besprochenen Aufstellung des Typus Ammoniak wieder hervor. Außer den stickstoffhaltigen flüchtigen Basen, auf deren Kenntniß sich diese Aufstellung zunächst stützte, waren dahin phosphorhaltige Basen zu rechnen, von welchen wenigstens Eine bereits etwas besser bekannt war: die von P. Thénard 1845 durch die Einwirkung von Methylchlorür auf Phosphorcalcium erhaltene Verbindung PC^6H^9 ($P = 31$, $C = 6$ für $H = 1$), von welcher Dieser*) gemeint hatte, ihr könne die Constitutionsformel $PH^3C^6H^6$ zukommen, und die jetzt, so wie sie Frankland**) 1849 auffaßte, als $P(C_2H_3)_3$ betrachtet wurde. Aber auch von dem Ammoniak sich ableitende Körper, die nicht mehr den basischen Charakter des Ammoniaks

*) L'Institut 1845, No. 603, p. 255.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXI, S. 215.

...hen und ihm an
...atte schon
...lir=

...ge:
und
...worden
...n welcher
...mit N und

... Einzelnheiten
...n, was Alles in
...versucht und aus=
...gen als in der Art,
... nach dem Typus der
...). Aber schon Das, was
...wohl ersehen, wie viel da=
... 1852 die Classification der
...wissen Typen in weitergehen=
...assification, welche zunächst auf
...uch alsbald auf unorganische an=
... auf die Repräsentation des chemi=
... Weiterentwickelung desselben sein
...eiterung des factisch Bekannten ließ
...n eine größere Bedeutung zugestehen,
...ormal zulässige sei, und daß ihr etwas
...iege, schienen die unter ihrer Leitung bald

...m. u. Pharm., Bd. LXXIV in der Tabelle zu S. 34.
...daß — nachdem Chancel 1848 (Journ. de pharm.
...ie, T. XIII, p. 468) die Ansicht zu vertheidigen ge=
...Aceton jeder Säure $C^nH^nO^4$ (wenn C=6, H=1, O=8)
...er Säure zugehörigen Aldehyd $C^nH^nO^2$ und dem Kohlen=
...H^{n-2} zusammengesetzt — Williamson 1851 (in der
... besprochenen Abhandlung) das gewöhnliche Aldehyd als die
..., das Aceton als die Methylverbindung des als Othyl be=
...dicals (vgl. S. 751) betrachtete.

in Menge gemachten Entdeckungen zu bestätigen. Die Chemie wurde 1852 durch Gerhardt mit der Erkenntniß bereichert, wie s. g. wasserfreie einbasische organische Säuren dargestellt werden können; durch die Einwirkung der zu solchen Säuren in demselben Verhältniß, wie das Chlorbenzoyl zu der Benzoësäure, stehenden Chlorverbindungen (vgl. S. 687) auf Salze der Säuren ließ Gerhardt damals die s. g. wasserfreien Säuren oder Anhydride sich bilden, die von Williamson in dem vorausgegangenen Jahr (vgl. S. 752) ausgesprochene Voraussicht bezüglich der Existenz solcher Verbindungen realisirend; daß diesen Anhydriden die von ihm ihnen beigelegten Formeln und nicht etwa die halbirten, den Aequivalentgewichten der Säuren entsprechenden zukommen: Formeln, welche Gewichte ausdrücken, die im Dampfzustand einen eben so großen Raum erfüllen wie die Moleculargewichte der sonst in Beziehung hierauf bestbekannten Verbindungen, dafür gab Gerhardt genügende Beweise, wiederum auch durch die Darstellung und Untersuchung s. g. gemischter Anhydride. Eine Fülle neuer Verbindungen, neuer Bildungsweisen länger schon bekannter Körper, neuer Beziehungen zwischen diesen verschiedenen Substanzen erschlossen diese Forschungen.

Und Ausgangspunkt für die letzteren war — wie Gerhardt gleich in der ersten Mittheilung über die von ihm erhaltenen, zunächst namentlich das Benzoësäure-Anhydrid betreffenden Resultate hervortreten ließ *) — die Auffassung: wie Alkohol und Aether Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ (bis auf Weiteres bedeuten die chemischen Zeichen für die Elemente die neueren Atomgewichte) seien, in welchem 1 bez.-w. 2 At. Wasserstoff durch Aethyl Ersetzung gefunden haben, so sei auch eine einbasische Säure, gewöhnliche Benzoësäure z. B. Wasser, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Benzoyl ersetzt sei, und die Ersetzung auch des zweiten Wasserstoffatoms werde sich in analoger Weise bewirken

*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXXII, S. 128.

lassen, wie bei der Ueberführung des Alkohols in Aether durch Behandlung des von dem ersteren aus darzustellenden Kaliumäthylats mit Aethylchlorür: nämlich durch Behandlung des Kaliumbenzoats mit Benzoylchlorür. Diese Beziehung auch der einbasischen Säuren und wie der Anhydride so auch gewisser anderer Derivate (der Aether) derselben neben Alkohol und Aether auf den Typus Wasser hielt Gerhardt auch fest in einer anderen der 1852 vorläufig gemachten Mittheilungen über seine jetzt in Besprechung stehenden Untersuchungen: wo er*) neben der Analogie, welche die dem Wasser als Typus zu vergleichenden organischen Verbindungen unter einander zeigen, auch die hervorhob, welche zwischen gewissen Verbindungen bestehe, die er dem Wasserstoff als Typus vergleiche: Aethylwasserstoff, s. g. freiem Aethyl, Aldehyd, Aceton — Körpern, welche er in der Art als von dem Wasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ ableitbar oder auf ihn beziehbar hinstellte, daß in diesem das eine oder beide Wasserstoffatome durch Atomgruppen, welche sauerstofffrei oder sauerstoffhaltig sein können, ersetzt seien. — In der 1853 bekannt gewordenen ausführlicheren Mittheilung der Resultate dieser Forschungen entwickelte Gerhardt dann vollständiger**) die Ansichten, zu welchen er jetzt gekommen war. Den s. g. rationellen Formeln, welche man für die Molecularconstitution der chemischen Verbindungen aufstelle, lege er — so sprach er sich jetzt aus — gerade keine allzugroße Wichtigkeit bei, weil sie schließlich doch nur Ausdrücke für eine relative Wahrheit seien, welche in mehr oder weniger vollständiger Weise eine gewisse Anzahl von Umwandlungen umfassen; doch scheinen ihm solche Formeln sehr nützlich zu sein, wenn sie von einem allgemeineren Gesichtspunkt aus aufgefaßt seien und unter sich gut zusammenhängen. Früher sich entgegenstehende Theorien bezüglich der

*) Comptes rendus de l'Acad. des sc., T. XXXIV, p. 904 s., Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXXIII, S. 115.

**) Annales de chim. et de phys., 3. série, T. XXXVII, p. 331 ss.; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXXVII, S. 167 ff.

rationellen Constitution von Verbindungen, z. B. der des Aethers seien jetzt als in gewissem Sinne gleich richtig zu betrachten und als auseinandergehend nur in so fern, als die eine Theorie gewisse Thatsachen und Reactionen vorzugsweise ins Auge fasse und die andere Theorie andere; jetzt scheine die Zeit gekommen zu sein, wo die neueren Entdeckungen und die älteren Theorien über die Aetherarten und die anderen, durch gemeinsame Eigenschaften als Glieder bestimmter Gruppen charakterisirten organischen Verbindungen in Einklang zu bringen seien. Die Basis aller theoretischen Betrachtungen der Chemiker werde wohl auch in Zukunft der Begriff der Reihe sein, und das Ziel, nach welchem stets zu streben sei, die Ordnung der organischen Verbindungen in Reihen, d. h. die Bestimmung der Gesetze, nach welchen sich die Eigenschaften in einem gegebenen Typus durch die Substitution eines Elementes oder einer Gruppe von Elementen an die Stelle anderer Elemente ändern. Bei dem dermaligen Zustande der Wissenschaft lassen sich die organischen Verbindungen auf drei oder vier Typen: Wasser H^2O, Wasserstoff H^2, Chlorwasserstoff HCl und Ammoniak H^3N zurückführen, deren jeder gewisse Reihen geben könne durch Austausch des in ihm enthaltenen Wasserstoffs gegen andere Elemente oder gegen Atomgruppen (es war offenbar nicht nöthig, noch besonders hervorzuheben, daß an jeden dieser Typen, in welchen mit Wasserstoff vereinigt ein anderes Element — Sauerstoff o. Chlor o. Stickstoff — figurirt, sich auch noch andere Verbindungen als entsprechende anschließen, in welchen dieses Element durch ein analoges — durch Schwefel o. durch Brom o. durch Phosphor z. B. — ersetzt ist). Je nach der Anzahl der ersetzten Wasserstoffatome, je nach der Natur der den Wasserstoff ersetzenden Elemente oder Atomgruppen resultiren verschiedene Verbindungen, welche sich in Reihen ordnen, innerhalb deren sich größere Uebereinstimmung der Eigenschaften für sich näher stehende, geringere für weiter von einander entfernte
[illegible] der Reihe ergiebt und auf die Eigenschaften noch un-
[illegible]nischenglieder aus denen der bereits bekannten benach-

barten Glieder mit Bestimmtheit geschlossen werden kann. Aus dem Ueberblick, welche verschiedene Substanzen von den genannten Typen ableitbar sind (ich brauche die Einzelheiten der Darlegung Gerhardt's gerade in dieser Richtung hier nicht aufzunehmen), lasse sich ersehen, wie sehr die allgemeine Theorie der organischen Verbindungen durch die Anwendung des Begriffes der Reihe vereinfacht werden könne und wie vereinzelte Theorien für einzelne Classen von Verbindungen entbehrlich werden; und indem man die organischen Verbindungen auf eine kleine Zahl von Typen — die so eben genannten — beziehe, welche der unorganischen Chemie entnommen seien, vereinfache man augenscheinlich das Studium der organischen Chemie.

In frischer Erinnerung steht, wie das hier Gebotene von Vielen bereitwillig angenommen wurde und wie Diesen die neue Betrachtungsweise glänzende Bestätigung darin zu finden schien, daß nach ihr die Existenz einer Menge bis dahin nicht gekannter Verbindungen sich voraussehen ließ und die zur Darstellung derselben unternommenen Versuche die erwarteten Resultate ergaben. Aber bei der Besprechung der zahlreichen, von dem neuen Gesichtspunkt aus und in der angedeuteten Richtung ausgeführten Untersuchungen verweile ich hier nicht, auch nicht bei den, theilweise auf Mißverständniß beruhenden Bestreitungen, die gegen die Typentheorie in der jetzt ihr geworbenen Auffassung laut wurden. Welche Vervollständigungen dieser Theorie dafür, sie in noch weiterem Umfang für die Betrachtung organischer Verbindungen geeignet sein zu lassen, gegeben wurden, wie sie in dieser weiteren Entwickelung für Das, was sie an Gelenkigkeit gewann, an Festigkeit verlor und, während sie zuerst Vielen Aufschluß über die Zusammenfügung complicirterer Verbindungen aus einfacheren Bestandtheilen zu geben schien, dann auch wieder als eine bloße Vorstellung beurtheilt wurde, welche zwar keineswegs diese Zusammenfügung der Wirklichkeit entsprechend ausdrücke, die man aber doch zweckmäßig in dieser oder jener Weise zur Verdeutlichung chemischer Vorgänge in

Anwendung bringen könne, — zu der Besprechung dieses Gegenstandes habe ich mich jetzt zu wenden.

Gerhardt sprach (vgl. S. 762) von drei oder vier Typen, auf welche sich die organischen Verbindungen beziehen lassen; er gebrauchte deren vier: H^2O, H^2, HCl und H^3N. Mehr Typen als nöthig konnte man hier angenommen finden, da HH und HCl bezüglich der Art der Zusammenfügung offenbar übereinstimmten. Unter diese Typen konnte eine Anzahl von Verbindungen: von gewissen Oxyden, von Hydraten und von Salzen derselben nur dann gebracht werden, wenn man für die betreffenden Metalle andere Atom- bez.-w. Aequivalentgewichte annahm, als die ihnen damals gewöhnlich beigelegten und in anderen Verbindungen derselben beizulegenden, so wie Laurent schon vorher (vgl. S. 744) dem nämlichen Metall in den Salzen verschiedener Oxydationsstufen desselben verschiedene Atomgewichte zugeschrieben hatte. Aber andererseits war die Anzahl der damals von Gerhardt angenommenen Typen jedenfalls unzureichend danach, daß sich die mehrbasischen Säuren, in deren Molecul zwei oder mehr noch vertretbare Wasserstoffatome stehen, nicht — oder doch nicht in einfacherer Weise — von H^2O so ableiten ließen, wie Dies für einbasische Säuren als angezeigt erschien. Hierfür, und für ähnliche Fälle, erschien es als nothwendig, den zunächst angenommenen Typen als einfachen die s. g. vervielfachten hinzuzufügen. Wiederum war es Williamson, welcher bereits 1851 in der S. 751 erwähnten Abhandlung über die Constitution der Salze zweibasische Säuren und die Salze derselben auf den verdoppelten Wasser-Typus, auf $\frac{H^2}{H^2}O^2$ bezogen hatte: unter Annahme, daß SO^2 ein des Eintretens für Wasserstoff in Wasser fähiges Radical sei, das s. g. Schwefelsäurehydrat als $\frac{SO^2}{H^2}O^2$, das saure und das neutrale Kalisalz dieser Säure als $\frac{SO^2}{HK}O^2$ und $\frac{SO^2}{K^2}O^2$, und unter Annahme des Kohlenoxyds als eines solchen Radicals das

s. g. neutrale kohlensaure Kali als $\binom{CO}{K^2}O^2$; als diese Betrachtungsweise unterstützend hatte er darauf hingewiesen, wie die s. g. Chlorschwefelsäure SO^2Cl^2 auf Wasser einwirkt, und nach der Aufstellung des Chlorwasserstoff-Typus HCl war damit auch schon angezeigt, daß die Chlorschwefelsäure auf den verdoppelten Chlorwasserstoff-Typus zu beziehen sei. In einem, gemeinsam mit Chiozza veröffentlichten Zusatz zu den Untersuchungen über die wasserfreien Säuren*) sprach noch 1853 Gerhardt sich dahin aus: wie man eine einbasische sauerstoffhaltige Säure (d. h. das s. g. Hydrat derselben) als Ein Atom Wasser aufzufassen habe, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch eine Atomgruppe (ein zusammengesetztes Radical) ersetzt sei, so habe man eine zweibasische sauerstoffhaltige Säure als zwei Atome Wasser zu betrachten, in welchen die Hälfte des Wasserstoffs durch eine solche Gruppe ersetzt sei; neben der (ähnlich wie bei Williamson formulirten) Schwefelsäure wurde hier die Bernsteinsäure $\left.\begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$ als Beispiel für die Beziehung einer Säure der letzteren Art auf den verdoppelten Wasser-Typus $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \atop \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$ gegeben. Dann aber war es Odling, welcher 1854 in seiner Abhandlung über die Constitution der Säuren und der Salze**) darlegte, wie alle diese Verbindungen auf den Typus Wasser: den einfachen $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$ oder einen vervielfachten, zu beziehen seien, unter Annahme, daß einerseits ein säurebildendes Element oder eine mit solcher Befähigung begabte Atomgruppe, andererseits vorhandenes Metall ein oder mehrere Atome Wasserstoff in dem einfachen oder mehrfach genommenen

*) Compt. rend. de l'Acad. des sc., T. XXXVI, p. 1050; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXXVII, S. 290.

**) Quarterly Journal of the Chemical Society, Vol. VII, p. 1.

Typus Wasser, $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ oder $\left.\begin{matrix}H^n\\H^n\end{matrix}\right\}O^n$, zu ersetzen vermöge; und unter gleicher Annahme des Ersetzungsvermögens verschiedener Substanzen wurden auch hier schon einzelne Chlorverbindungen auf den mehrfach genommenen Chlorwasserstoff-Typus bezogen. So fügte sich den von Gerhardt bei Vielen zur Anerkennung gebrachten einfachen Typen die Aufstellung der vervielfachten hinzu. Ich bespreche hier nicht, was diese Beiträge zur Formung der Ansichten der Chemiker auch jetzt uns als absonderlich und über das vorgesteckte Ziel hinausgehend Erscheinendes brachten; auf Einzelnes davon, mehr noch auf Solches, was für die Ausbildung jetzt noch gültiger Vorstellungen von Einfluß war, habe ich bald zurückzukommen. Daß und wie die Beziehung einer Anzahl Verbindungen auf Vielfache der von Gerhardt statuirten Typen in die Chemie kam, war hier anzugeben; und dem jetzt Gesagten möge zunächst nur hinzugefügt werden, daß Odling schon in der eben besprochenen Abhandlung es hervorhob, die Ersetzung des Sauerstoffs in dem einfachen Typus Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ durch Chlor oder durch Wasserstoff führe zu dem verzweifachten Typus Chlorwasserstoff oder Wasserstoff, zu $\begin{matrix}HCl\\HCl\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}HH\\HH\end{matrix}$, und daß dann Wurtz 1855 bei der Mittheilung der von ihm bezüglich der Natur der s. g. Alkoholradicale erhaltenen Resultate (vgl. S. 741 f.)*) darlegte, es seien auch die Gerhardt'schen, jetzt so genannten einfachen Typen Wasser und Ammoniak als Vervielfachungen des wirklich einfachsten Typus, des Wasserstoffs aufzufassen. Auch hierauf werde ich wiederholt zurückzukommen haben.

Aber an dieser Stelle müssen wir zwei anderen Betrachtungen nachgehen, um die volle Bedeutung der nun gewonnenen Vorstellungen zu begreifen. Es betrifft Dies einerseits die Frage, was bezüglich des jetzt von uns als Valenz von elementaren Atomen, von Atomgruppen Bezeichneten bekannt war;

*) Annales de chim. et de phys., 3. série, T. XLIV, p. 305 ss.

es betrifft andererseits, wie jetzt die Ansichten darüber waren, ob nähere Bestandtheile als abgeschlossene Partien in einem Molecul einer etwas complicirter zusammengesetzten Verbindung existiren oder nicht.

Blicken wir zunächst darauf, was früher hinsichtlich der Vereinigungsverhältnisse verschiedener Körper unter einander und hinsichtlich der Verhältnisse, nach welchen sich Körper in Verbindungen ersetzen können, als das aus dem thatsächlich Erkannten zu Folgernde galt.

Für eine weit zurückliegende Zeit (vgl. S. 219 ff.) hatten wir die Bekanntschaft mit der Verbindbarkeit derselben Substanzen, namentlich derselben unzerlegbaren oder als unzerlegbar angesehenen, nach verschiedenen Verhältnissen zu betrachten; dann (vgl. S. 234 ff. u. 266 f.) die Gewinnung der Einsicht, daß bei eigentlichen chemischen Verbindungen diese verschiedenen Zusammensetzungsverhältnisse sprungweise sich ändernde sind; dann (vgl. S. 278 ff.), wie die hier obwaltende Regelmäßigkeit: das Gesetz der multiplen Proportionen erkannt wurde und wie die Aufstellung der atomistischen Theorie in der ihr von Dalton gegebenen und von Anderen nachher weiter ausgebildeten Form sich wesentlich an diese Erkenntniß knüpfte. Dieses Gesetz, welches sich auch alsbald für die Vereinigung zusammengesetzter Körper zu noch zusammengesetzteren eigentlichen chemischen Verbindungen bewahrheitete (vgl. S. 296 f.), enthielt Nichts von einer Beschränkung der Anzahl verschiedener Verhältnisse, nach welchen zwischen den nämlichen Substanzen Vereinigung statthaben könne. Wechselnde Verbindungsverhältnisse zwischen den nämlichen zwei Elementen, oder wechselnde Verhältnisse zwischen den Atomgewichts- oder den Aequivalentgewichtsanzahlen der nämlichen zwei zu chemischer Vereinigung fähigen Elemente erschienen ganz allgemein als möglich. Für viele Paare von Elementen war nur ein einziges Verbindungsverhältniß bekannt, aber die Erkenntniß einer größeren Zahl war etwas zu Erwartendes oder wäre doch nichts Befremdendes gewesen. Für

einzelne Elemente waren die wechselndsten Zahlen als solche bekannt, die angeben, wie viele Atome von einem derselben in je einem kleinsten Theilchen seiner Verbindungen enthalten seien, aber eine Grenze für diese Zahlen war theoretisch nicht zu ersehen, und nur auf Grund Dessen, was man bis dahin wisse, wurde wohl eine solche Grenze namhaft zu machen versucht: so z. B. von Berzelius 1839 (vgl. S. 615) für den Sauerstoff, wenn er sich dahin aussprach, daß 7 die größte Anzahl von Sauerstoffatomen sei, welche in einem Oxyd eines einfachen Radicals angetroffen werde.

Dem entsprechend war auch, was bezüglich der Ersetzung eines Elementes durch ein anderes angenommen war. Die Ersetzung konnte in der Art stattfinden, daß 1 Atom- oder Aequivalentgewicht Eines Elementes durch 1 solches Gewicht eines anderen ersetzt werde; aber Dies mußte nicht so sein. — Diejenigen, welche die Zusammensetzung von Verbindungen nach Aequivalentgewichten der Elemente angaben (vgl. S. 382 ff.), nahmen diese, dann auch wohl als Atomgewichte gedeuteten Gewichte allerdings möglichst so an, daß für analoge Verbindungen zweier Elemente gleich viele Aequivalente des einen Elementes in der einen und des anderen Elementes in der anderen auf dieselbe Menge des gemeinsam Vorhandenen kommen. Aber abgesehen davon, daß bei nicht analogen Verbindungen auch Anderes statt hatte — bei der Umwandlung von Metallsuperoxyden in Chlorüre z. B., wenn wir unsere Erinnerung auf einfachere Verbindungen beschränken —, war Dies nicht einmal für alle analog sich verhaltenden Verbindungen durchzuführen: nicht für die sauerstoffhaltigen Säuren, nicht einmal für alle basischen Oxyde, selbst nicht für alle isomorphen Verbindungen, wie z. B. nicht für überchlorsaures und übermangansaures Kali. — Bei der Anerkennung der von Berzelius angenommenen Atomgewichte — der früheren (vgl. S. 372 ff.) und namentlich auch der später von ihm als die richtigeren betrachteten (vgl. S. 420 ff.) — mußte man für eine größere Anzahl analoger Verbindungen es gelten lassen, daß die in ihnen sich vertreten-

den elementaren Atome Dies im Verhältniß verschiedener Anzahlen thun: 2 At. Chlor an der Stelle von 1 At. Sauerstoff, 2 At. Wasserstoff an der Stelle von 1 At. Metall stehen; aber für isomorphe Verbindungen ergab sich in einzelnen Fällen (nicht in allen) Vertretung der s. g. isomorphen Elemente im Verhältniß gleich vieler Atome derselben, wo Ersetzung in dem Verhältniß äquivalenter Gewichtsmengen nicht statt hatte, und der Isomorphismus des überchlorsauren und des übermangansauren Kali's wurde wiederholt als dafür sprechend hervorgehoben, daß Berzelius' Bestimmung der Atomgewichte des Chlors und des Mangans die richtigere sei. Der Unterschied, welcher dann zwischen den Atomgewichts- und den Aequivalentgewichtsverhältnissen gewisser Elemente zu machen war, trat deutlich auch hervor bei der früher (namentlich S. 617 f.) besprochenen Erweiterung der Substitutions- und Typentheorie durch Vergleichung von Verbindungen, deren eine Sauerstoff an der Stelle von Wasserstoff in der andern enthält; nach der Anzahl der zu einem zusammengesetzten kleinsten Theilchen vereinigten Aequivalente, nicht der vorhandenen Atome von Elementen wurde beurtheilt, welche Verbindungen demselben Typus zuzurechnen seien; davon, daß bei der Einwirkung von Sauerstoff auf den Wasserstoff einer organischen Verbindung unter Ersetzung des letzteren an die Stelle jedes Atomes Wasserstoff ½ At. Sauerstoff treten müsse, sprach Dumas 1834*) als von etwas an sich Klarem. — In der Annahme solcher Atomgewichte der Elemente, daß von einem der letzteren 2 Atome mit 1 At. eines anderen äquivalent seien und es unter Bildung ähnlicher Verbindungen zu ersetzen vermögen, finden wir zum ersten Male auf Etwas von Dem hingewiesen, was wir jetzt Verschiedenheit der Valenz elementarer Atome nennen; aber lange Zeit ging man über das im Vorstehenden in Erinnerung Gebrachte nicht oder doch nicht in wirksamer Weise hinaus; denn vereinzelt und ohne weiteren Einfluß auf die Ausbildung

*) Annales de chim. et de phys., 2. série, T. LVI, p. 143 s.

des uns hier beschäftigenden Gegenstandes blieb zunächst, wie Liebig in früher Zeit schon eine in späterer wichtig gewordene Vorstellung erfaßte, als er 1837 in der von ihm gemeinsam mit Dumas veröffentlichten Abhandlung, welche S. 592 f. besprochen wurde, die Constitution des möglichst entwässerten Brechweinsteins in der Art formulirte: in diesem seien von den vier da als durch Metall vertretbar in der Weinsäure angenommenen Doppelatomen Wasserstoff drei ($H^3 = 3$) durch ein Doppelatom Antimon ($Sb = 122$), das vierte durch Ein Atom Kalium ersetzt.

Was für die Verbindungs- und die Ersetzungsverhältnisse einzelner Atome galt, wurde auch für die kleinsten Theilchen selbst schon zusammengesetzter Substanzen anerkannt. Wie bezüglich der Säuren und der Basen die Ansichten waren: daß kleinste Theilchen der einen und der anderen nach wechselnden Verhältnissen sich verbinden können, kam uns noch einmal S. 583 f. in Betracht, und ich brauche darauf hier nicht zurückzukommen. Auch darauf brauche ich nur mit Einem Beispiel hinzudeuten, daß für die als die Rolle von Radicalen spielend angesehenen Atomgruppen ein bestimmtes und einziges Verhältniß, nach welchem sie sich mit Elementen vereinigen, keineswegs angenommen wurde: der Betrachtung der aus dem Oel des ölbildenden Gases erhaltenen Verbindung C^4H^3Cl (vgl. S. 574) als Acetylchlorür fügte Liebig die Bezeichnung der gleichfalls von Regnault durch Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorür erhaltenen Verbindung $C^4H^3Cl^3$ als Acetylchlorid hinzu, und daran, welche verschiedene Oxydationsstufen des Acetyls angenommen wurden, habe ich S. 577 erinnert. Es war sogar etwas für die Annahme einer gewissen Atomgruppe als eines Radicals Sprechendes, die Aehnlichkeit ihres Verhaltens mit dem eines elementaren Atomes Bezeugendes, wenn man diese Atomgruppe in vielen, nach verschiedenen Verhältnissen zusammengesetzten Verbindungen mit unzerlegbaren Körpern wiederfand. — So dachte man um 1840 bezüglich der zusammengesetzten Radicale, wie diese damals von den meisten

Chemikern angenommen wurden. Aber auch in der dieser Lehre entgegengestellten von Laurent: in der s. g. Kerntheorie (vgl. S. 610 f.) wurde den s. g. Radicalen oder Kernen keineswegs die Befähigung zugeschrieben, andere Elemente nur nach Einem oder nach ganz bestimmten und wenigen Verhältnissen der Atom- und der Aequivalent-Anzahlen an sich anlagern zu lassen, wenn gleich im Allgemeinen die Anlagerung so gedacht wurde, daß daraus ein symmetrisches Gebilde resultirte. Dafür, wie viele Atome bestimmter Elemente einer bereits bestehenden Atomgruppe etwa noch zutreten können, gab das s. g. Gesetz der paaren Atomzahlen (vgl. S. 722 ff.) gewisse Beschränkungen, aber nicht eine Grenze: der Zutritt welcher Anzahl solcher Atome überhaupt noch möglich sei.

Zu der Zeit jedoch, wo solche Ansichten, wie die die von den Meisten angenommenen zusammengesetzten Radicale betreffenden, herrschten oder doch durch bedeutendste Autoritäten Vertretung fanden, waren auch schon gerade dafür, was wir jetzt ungleiche Valenz von Atomgruppen nennen möchten, die Keime weiter gehender Erkenntniß in Entwickelung. Was bezüglich der Existenz mehrbasischer Säuren festgestellt und behauptet wurde (vgl. S. 585 ff.), schloß in sich ein, daß den kleinsten Theilchen gewisser Säuren — mit denjenigen relativen Gewichten dieser Theilchen, wie dieselben durch die Formeln der Säuren gegeben sind — bestimmte und für die betreffenden Säuren charakteristische Verhältnisse hinsichtlich der Verbindung mit Basen oder s. g. basischem Wasser zukommen. Und bei den Versuchen, auch die sauerstoffhaltigen Säuren oder genauer gesprochen die s. g. Hydrate derselben als Wasserstoffsäuren zu betrachten (vgl. S. 592 ff.), mußte man jeder der da als Säureradicale anzunehmenden sauerstoffhaltigen Atomgruppen ein ganz bestimmtes Vermögen in Rücksicht darauf beilegen, wie viele Atome bez.-w. Aequivalente Wasserstoff sie in dem s. g. Hydrat oder welche ebenso bemessene Mengen Metall sie an der Stelle dieses Wasserstoffs in Verbindung halte: wie ($\text{Ɲ}=14$, $\text{Ᵽ}=31$, $\text{Ħ}=1$ für $O=8$) bei der Salpetersäure $\text{Ɲ}O^6$ Ein Doppel-

[illegible] Menge [illegible]
[illegible] vereinigt [illegible]
[illegible] orsäure [illegible]
[illegible] der [illegible]
[illegible] Aeq. [illegible]
[illegible] Mengen [illegible]
[illegible] Verbindung [illegible]
[illegible] bei den [illegible]
[illegible] wurde [illegible]
[illegible] Über [illegible]
[illegible] geren Bestimmung
[illegible] stoff und [illegible]
[illegible] Gerhardt 1842
[illegible] dieser auch die
[illegible] 16 für H = 1.
[illegible] mente beibehalte-
[illegible] nete. — Dann
[illegible] der Atom- und
[illegible] Doch mit der
[illegible] das Ver-
[illegible] sche Elemente.
[illegible] die Erkenntnis
[illegible] und den Aeq.

[illegible] Theile eines Ele-
[illegible] wurden
[illegible] In [illegible]
[illegible] über die
[illegible] verschiedener
[illegible] C = 12 für
[illegible] in dem
[illegible] oder Atom
[illegible] u. s. w.
[illegible] oder Atom

Wasser ersetzend. Aber schon in der in dem nämlichen Jahre veröffentlichten Abhandlung desselben Forschers über die Constitution der Salze war, wie aus dem bereits S. 751 f. und 764 f. über diese Abhandlung Berichteten hervorgeht, auch von Atomgruppen die Rede, deren jede — so SO^2, so CO — 2 At. Wasserstoff in dem verdoppelten Wasseratom ersetzen könne. 1 At. Kohlenoxyd, CO, sei, wie ausdrücklich bei der Beziehung des s. g. neutralen kohlensauren Kali's $\frac{(CO)}{K^2}O^2$ auf die zweifach genommene Formel des Wassers gesagt wurde, hier 2 Atomen Wasserstoff äquivalent und halte durch Ersetzung derselben in 2 At. Kalihydrat, $\frac{H^2}{K^2}O^2$, diese zu 1 At. des kohlensauren Salzes zusammen. Dem Kohlenoxyd-Atom wurde indessen da nicht durchweg diese Valenz — ich finde keinen anderen Ausdruck für das zu Bezeichnende — beigelegt; eine andere, als in den Verbindungen der Kohlensäure, komme ihm z. B. in denen der Oxalsäure zu (diese wurden auf den verdoppelten Wasser-Typus bezogen unter Annahme, daß 2H durch 2CO ersetzt seien), und auch davon wurde gesprochen, welche Reactionen sich mit einer (schon nach dem Gesetze der paaren Atomzahlen doch nicht möglichen) Verbindung COCl ausführen ließen, wenn die Darstellung derselben bekannt wäre.

Aber nun kam auch für Eine Classe elementarer Atome: für die metallischen, zur Beachtung, daß ihnen, und jedem in für es charakteristischer Weise, ein bestimmtes Verhältniß oder wenige bestimmte Verhältnisse zukommen, nach welchem sie sich mit Atomen von unzerlegbaren oder zusammengesetzten Körpern — mit Atomen, deren Gewichte zugleich Aequivalentgewichte ausdrücken — vereinigen. Es knüpfte sich Dies an die bereits S. 696 besprochene Zunahme der Bekanntschaft mit Verbindungen, in deren Zusammensetzung Metalle und Alkoholradicale oder auch außerdem noch unzerlegbare Körper eingehen. Als Frankland 1852 die von ihm bezüglich solcher Verbindungen

erlangten Resultate veröffentlichte*), legte er auch dar, wie man seiner Ansicht nach die ersteren aufzufassen habe. Er hatte sich vorher, so 1848 in der mit Kolbe gemeinsam ausgeführten Untersuchung über die Constitution der Säuren $(C^2H^2)^nO^4$ ($C = 6$ und $O = 8$ für $H = 1$) und der s. g. Nitrile, als Anhänger der Theorie der gepaarten Radicale bekannt, welcher Kolbe vorher (vgl. S. 622) durch seine Forschungen und die Darlegung derselben Unterstützung gewährt und weitere Entwickelung gegeben hatte, und die dieser Chemiker dann noch 1850 (vgl. S. 711), wenn auch mit wesentlicher Umbildung derselben, als die dem damaligen chemischen Wissen am Besten entsprechende hinstellte. Von solchen metallhaltigen Substanzen, wie die jetzt in größerer Anzahl in Betracht kommenden, waren zuerst nur das Kakodyl und die Verbindungen desselben genauer bekannt geworden, und es war schon früher (vgl. S. 624) darüber zu berichten gewesen, welche Stütze die Lehre von den zusammengesetzten Radicalen in den Ergebnissen der bezüglichen Forschungen Bunsen's gefunden hatte. Nach jener Theorie war das Kakodyl als $(C^2H^3)^2As$ ($As = 75$), als ein gepaartes Radical angesprochen worden, in welchem 2 Aeq. Methyl den Paarling von 1 Aeq. Arsen ausmachen. Frankland hob aber nun hervor, daß die metallhaltigen Verbindungen, welche sich ihrer Zusammensetzung nach als mit Kohlenwasserstoffen gepaarte Metalle betrachten lassen, nicht das chemische Verhalten besitzen, wie es nach der allgemein für gepaarte Verbindungen gemachten Annahme zu erwarten wäre: daß nämlich bei dem Uebergang eines Körpers in eine gepaarte Verbindung der wesentliche chemische Charakter des ersteren durch das Zutreten des Paarlings nicht geändert werde; vor Allem komme jenen Verbindungen nicht mehr die Fähigkeit zu, sich mit so vielen Aequivalenten Sauerstoff, Schwefel, Jod u. s. w. zu vereinigen, wie die in ihnen enthaltenen Metalle es zu thun vermögen. Schon

*) Philosophical Transactions f. 1852; Annal. d. Chem. u. Pharm. XXXV, S. 329.

bei oberflächlicher Betrachtung der Formeln der unorganischen Verbindungen falle die Symmetrie in den ersteren für die Verbindungen gewisser Elemente auf; namentlich die Verbindungen von Stickstoff, Phosphor, Antimon und Arsen zeigen die Tendenz dieser Elemente, mit 1 Aeq. von ihnen 3 oder 5 Aeq. anderer Elemente vereinigt sein zu lassen. Ohne daß er eine Hypothese bezüglich der Ursache dieser Uebereinstimmung in der Gruppirung der Atome aufstellen wolle, erhelle schon aus Dem, was diese Verbindungen ersehen lassen, daß eine solche Tendenz oder eine solche Gesetzmäßigkeit herrsche und daß die Affinität des sich verbindenden Atomes eines der so eben genannten Elemente stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome, ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter derselben, befriedigt werde. Die Atomgewichte ($O=8$, $S=16$, $Cl=35{,}5$, $C^4H^5=29$ u. s. w. für $H=1$) den Aequivalentgewichten gleichsetzend legte Frankland weiter dar, daß alle Verbindungen, um welche es sich hier handelte, sich beziehen lassen auf die Sauerstoff-, Schwefel-, Chlor- oder andere solche unorganische Verbindungen der betreffenden Metalle, durch Annahme, daß in diesen Verbindungen MeX, MeX^2, MeX^3, MeX^5 (wo Me ein Metall- und X ein Sauerstoff-, Schwefel-, Chlor- oder ein anderes elementares Atom bedeutet) als Molecular-Typen die vorhandenen Atome des Elementes X alle oder theilweise durch Atomgruppen, nämlich durch Alkoholradicale substituirt sein können; die Kakodylsäure $As(C^2H^3)^2O^3$ (in dem hypothetischen wasserfreien Zustand) z. B. wurde jetzt nicht mehr als aus einem, aus Arsen und Methyl zusammengesetzten Radical einerseits und Sauerstoff andererseits bestehend betrachtet, sondern unter Beziehung auf den unorganischen Typus AsO^5 als Arsensäure, in welcher 2 Atome oder Aequivalente Sauerstoff durch eben so viele Atome oder Aequivalente Methyl ersetzt seien. — Einem Atom eines gewissen Metalles wurde hier nicht die Befähigung zuerkannt, nur mit Einer bestimmten Anzahl andersartiger — unzerlegbarer oder zusammengesetzter — Atome in Verbindung zu treten, sondern mehrere solche Verhältnisse wurden als möglich und als

[illegible]mend betrachtet, so wie vorher angegeben wurde unter [illegible] Betonung der Tendenz des Metall-Atomes nach [illegible] vorzugsweise eingehaltenen Verhältnissen.

[illegible] die Betrachtung solcher Molecular-Typen, wie [illegible] von ihm hervorgehobenen, gewissen Metallen [illegible]ungs-Formen bezeichnet hatte, sondern an [illegible] angenommenen Typen schloß sich jedoch [illegible] Ausbildung des Begriffes der Valenz, die [illegible] und Atomgruppen eigne, zunächst nun weiter [illegible] Dem, was Gerhardt und Chiozza 1853 [illegible] S. 765 besprochenen Abhandlung dem in dieser Beziehung [illegible] Erkannten hinzufügten; in allen zweibasischen sauerstoffhaltigen Säuren, wurde hier gelehrt, sei eine Atomgruppe anzunehmen, welche 2 At. Wasserstoff vertrete: in 2 At. Wasser in dem s. g. Säurehydrat (vgl. a. e. a. O.) oder in 1 At. Wasser in dem s. g. Anhydrid, dem der Schwefelsäure $SO^2|O$, dem der Bernsteinsäure $C^4H^4O^2|O$ z. B.; eine solche Atomgruppe, 2 At. Wasserstoff in 1 At. Wasser zu dem Anhydrid einer zweibasischen Säure ersetzend, sei Eine untheilbare Gruppe, während Das, was in 1 At. Wasser den Wasserstoff unter Bildung des Anhydrids einer einbasischen Säure ersetze, aus zwei von einander trennbaren Gruppen bestehe; als bald zu veröffentlichend wurde eine Abhandlung in Aussicht gestellt, in welcher die untrennbaren Atomgruppen Besprechung finden sollten, die mit 2 oder mit 3 At. Wasserstoff äquivalent seien.

Aber bevor Dies Seitens Gerhardt's geschah, wurde [illegible] Odling's Abhandlung über die Constitution der Säuren [illegible] bekannt, über welche bezüglich des Einflusses, [illegible] die Annahme s. g. vervielfachter Typen ausübte, [illegible] S. 755 f. zu berichten war. Für den Aufbau der den [illegible] Typen entsprechenden Formeln sei es nöthig, so [illegible] Odling, [illegible] verschiedenen Substanzen verschiedene re- [illegible] und manchmal auch die nämliche [illegible] Umständen verschiedene solche [illegible]. Um Dies durch eine von Wil-

liamson gebrauchte Erläuterung zu verdeutlichen, komme z. B. einem Atom Zinn (Sn = 59) gewöhnlich ein Ersetzungs- oder repräsentativer oder Substitutions-Werth zu, welcher dem für 1 At. Wasserstoff gleich sei, wie Dies die Formeln HCl und SnCl ersehen lassen; aber unter gewissen Umständen könne der Aequivalentwerth des Zinnatoms doppelt so groß, der repräsentative Werth des letzteren dem von 2 At. Wasserstoff gleich sein, wie Dies die Formeln $HHCl^2$ und $SnCl^2$ ersehen lassen. So kommen auch dem Eisen zwei verschiedene Ersetzungswerthe, für 1 und für 1½ At. Wasserstoff, zu, dem Wismuth ein, dem für 3 At. Wasserstoff gleicher Ersetzungswerth u. s. w. Um Dies für das Schreiben von Formeln klar hervortreten zu lassen, bezeichne man zweckmäßig durch eine Zahl von Strichen rechts oben an dem chemischen Zeichen, wie viel mal größer, links unten, wie viel mal kleiner, als der 1 At. Wasserstoff entsprechende, der Substitutionswerth der durch das Zeichen ausgedrückten Menge der betreffenden Substanz sei; was hiernach H', was Sn' und Sn'', was Bi''', was Fe' und $(Fe^2)'''$ *), was Hg' und $_{\prime\prime}Hg$ (Hg = 100) bedeuten sollten, bedarf keiner weiteren Erklärung. Auf den einfachen oder einen vervielfachten Wasser-Typus wurden nun die verschiedenen Oxyde und die sauerstoffhaltigen Säuren und Salze bezogen; auf den verdoppelten Wasser-Typus nicht nur die s. g. Hydrate und die Salze zweibasischer Säuren, sondern auch die Anhydride derselben wie z. B. das der Schwefelsäure (als $\left.\begin{matrix}(SO^2)''\\(SO^2)''\end{matrix}\right\} 2O''$) und das der Zinnsäure (als $\left.\begin{matrix}Sn''\\Sn''\end{matrix}\right\} 2O''$); auf den verdreifachten Wasser-Typus solche Oxyde, wie Wismuthoxyd (als $\left.\begin{matrix}Bi'''\\Bi'''\end{matrix}\right\} 3O''$) oder Eisenoxyd (als $\left.\begin{matrix}(Fe^2)'''\\(Fe^2)'''\end{matrix}\right\} 3O''$), und dreibasische Säuren nebst deren Salzen, wie z. B. die Citronsäure (als $\left.\begin{matrix}(C^6H^5O^4)'''\\H^3\end{matrix}\right\} 3O''$)

*) Odling's Schreibweise war für Atomgruppen etwas anders, aber der hier gewählten, wohl deutlicheren dem Sinne nach ganz entsprechend.

oder die gewöhnliche Phosphorsäure (als $\left.\begin{matrix}(PO)'''\\ H^3\end{matrix}\right\}3O''$; das Anhydrid als $\left.\begin{matrix}(PO)'''\\ (PO)'''\end{matrix}\right\}3O''$); auch auf den vervierfachten Wasser-Typus seien — wiederum so, daß der Anzahl der s. g. Ersetzungswerthe des Sauerstoffs aus dem Wasser-Typus die Summe dieser Werthe, wie sie dem mit Sauerstoff Vereinigten zukommen, gleich sei — gewisse Verbindungen zu beziehen, so z. B. der wasserfreie Alaun (als $\left.\begin{matrix}2(SO^2)''\\ K'\ (Al^2)'''\end{matrix}\right\}4O''$), und noch andere selbst auf ein noch größeres Multiplum des einfachen Wasser-Typus. Der nämlichen Atomgruppe wurde ein wechselnder Ersetzungswerth beigelegt: dem Kohlenoxyd z. B. ganz so, wie es durch Williamson (vgl. S. 773) geschehen war, sofern in dem verdoppelten Wasser-Typus 2H ersetzt seien durch CO in den Kohlensäure-Verbindungen (dem Kalisalz $\left.\begin{matrix}(CO)''\\ 2K'\end{matrix}\right\}2O''$ z. B.), aber durch 2CO in den Oxalsäure-Verbindungen (das Kalisalz sei $\left.\begin{matrix}(CO)'(CO)'\\ 2K'\end{matrix}\right\}2O''$ o. $\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\ 2K'\end{matrix}\right\}2O''$); und ebenso wurde die Atomgruppe (SO^2) als 2H desselben Typus ersetzend betrachtet in den schwefelsauren Salzen (dem neutralen Natronsalz als $\left.\begin{matrix}(SO^2)''\\ 2Na'\end{matrix}\right\}2O''$ z. B.), aber als 1H ersetzend in den unterschwefelsauren Salzen (dem Natronsalz als $\left.\begin{matrix}(SO^2)'(SO^2)'\\ 2Na'\end{matrix}\right\}2O''$ o. $\left.\begin{matrix}(S^2O^4)''\\ 2Na'\end{matrix}\right\}2O''$ z. B.) Darauf, in wie fern hier solche Atomgruppen als selbstständig in den Verbindungen existirende Theile derselben aufgefaßt wurden, habe ich gleich nachher zurückzukommen; unentschieden konnte es jedenfalls zunächst noch bleiben, welche Annahme bezüglich der, eine oder die andere Verbindung zusammensetzenden Atomgruppen, und damit auch, ob die Beziehung der Verbindung auf einen oder den anderen vervielfachten Wasser-Typus die richtigere sei: ob man z. B. das phosphorigsaure Kali besser als $\left.\begin{matrix}(PO)'''\ (PH^2)'''\\ 4K'\end{matrix}\right\}5O''$ oder als $\left.\begin{matrix}P'''\\ 2K', H'\end{matrix}\right\}3O''$ be-
te.

Ich darf nicht noch länger bei dem Inhalte dieser Abhandlung verweilen, welche so Vieles brachte, das jetzt noch Anerkanntem entspricht, und Vieles auch, das bei der weiteren Entwickelung des uns jetzt beschäftigenden Gegenstandes durch andersartige Vorstellungen beseitigt wurde; ich kann namentlich nicht in Einzelheiten eingehend darüber berichten, welche Ansichten bezüglich der Constitution der verschiedenen Säuren des Schwefels und des Phosphors und der Verbindungen dieser Säuren Odling darlegte. Den Grundgedanken, um dessen Durchführung es sich da handelte, habe ich nur noch einmal hervorzuheben: daß die verschiedenen Oxyde, die verschiedenen sauerstoffhaltigen Säuren und Salze beziehbar seien und vortheilhaft bezogen werden auf den einfachen Wasser-Typus oder Vielfache desselben, indem man sich den darin enthaltenen Wasserstoff theilweise oder ganz durch elementare Atome oder Atomgruppen ersetzt denke, welchen ein gewisser Ersetzungswerth zukomme; und zwar im ersteren Falle durch die Atome der Elemente mit den Gewichten, welche für die Elemente als ihnen wesentliche und für jedes als ein unveränderliches anzunehmen seien, nicht etwa in der Art, daß man dem nämlichen Element in verschiedenen Verbindungen desselben verschiedene Atomgewichte beilege oder es in den typisch geschriebenen Formeln dieser Verbindungen mit verschiedenen Aequivalentgewichten figuriren lasse (vgl. S. 764). Der Ersetzungswerth verschiedenartiger Atome und Atomgruppen könne, wie bereits erläutert wurde, ein verschiedener, und selbst der von einer und der nämlichen, als Bestandtheil in Verbindungen enthaltenen Substanz ein wechselnder sein. Gemessen wurden die Ersetzungswerthe der durch die Atomzeichen oder die atomistischen Formeln ausgedrückten Gewichtsmengen der verschiedenen Substanzen nach der Anzahl der durch diese Mengen zu vertretenden Wasserstoffatome; dem Wasserstoff wurde also ein unveränderlicher s. g. repräsentativer Werth zugeschrieben, und auch dem Chlor (sofern auch an diesem der Ersetzungswerth von Anderem gemessen wurde; vgl. S. 777). Namentlich aber auch dem Sauerstoff;

des uns hier beschäftigenden Gegenstandes blieb zunächst, wie Liebig in früher Zeit schon eine in späterer wichtig gewordene Vorstellung erfaßte, als er 1837 in der von ihm gemeinsam mit Dumas veröffentlichten Abhandlung, welche S. 592 f. besprochen wurde, die Constitution des möglichst entwässerten Brechweinsteins in der Art formulirte: in diesem seien von den vier da als durch Metall vertretbar in der Weinsäure angenommenen Doppelatomen Wasserstoff drei ($H^3 = 3$) durch ein Doppelatom Antimon ($Sb = 122$), das vierte durch Ein Atom Kalium ersetzt.

Was für die Verbindungs- und die Ersetzungsverhältnisse einzelner Atome galt, wurde auch für die kleinsten Theilchen selbst schon zusammengesetzter Substanzen anerkannt. Wie bezüglich der Säuren und der Basen die Ansichten waren: daß kleinste Theilchen der einen und der anderen nach wechselnden Verhältnissen sich verbinden können, kam uns noch einmal S. 583 f. in Betracht, und ich brauche darauf hier nicht zurückzukommen. Auch darauf brauche ich nur mit Einem Beispiel hinzudeuten, daß für die als die Rolle von Radicalen spielend angesehenen Atomgruppen ein bestimmtes und einziges Verhältniß, nach welchem sie sich mit Elementen vereinigen, keineswegs angenommen wurde: der Betrachtung der aus dem Oel des ölbildenden Gases erhaltenen Verbindung C^4H^3Cl (vgl. S. 574) als Acetylchlorür fügte Liebig die Bezeichnung der gleichfalls von Regnault durch Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorür erhaltenen Verbindung $C^4H^3Cl^3$ als Acetylchlorid hinzu, und daran, welche verschiedene Oxydationsstufen des Acetyls angenommen wurden, habe ich S. 577 erinnert. Es war sogar etwas für die Annahme einer gewissen Atomgruppe als eines Radicals Sprechendes, die Aehnlichkeit ihres Verhaltens mit dem eines elementaren Atomes Bezeugendes, wenn man diese Atomgruppe in vielen, nach verschiedenen Verhältnissen zusammengesetzten Verbindungen mit unzerlegbaren Körpern wiederfand. — So dachte man um 1840 bezüglich der zusammengesetzten Radicale, wie diese damals von den meisten

und deutlicher als vorher Dies vor Augen führend schrieb er jetzt die Formel des s. g. Schwefelsäurehydrates $\overset{H}{\underset{H}{SO^2}}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$. Basen bildende Radicale verhalten sich, sagte Williamson da weiter, in ganz ähnlicher Weise, und auch unter diesen können die Atome einiger mehr Wasserstoff ersetzen als die Atome anderer, die ersteren einen von dem der letzteren verschiedenen Aequivalentwerth haben, und einige Metalle (Zinn z. B.) seien fähig, Wasserstoff nach zwei oder mehr verschiedenen Verhältnissen zu ersetzen, d. h. ihr Aequivalent zu ändern; aber wenn auch der Aequivalent- oder Substitutionswerth eines solchen Metalles in den verschiedenen Verbindungen desselben ein verschiedener sei, bleibe doch sein Atomgewicht das nämliche, und so, wie Odling (vgl. S. 779), sprach sich auch Williamson dafür aus, in die typischen Formeln stets die Elemente mit ihren Atomgewichten, dasselbe Element immer mit dem nämlichen Atomgewicht und wo nöthig mit verschiedenen Aequivalentwerthen des letzteren einzuführen, und nicht wechselnde Aequivalentgewichte desselben, durch besondere Zeichen ausgedrückt, in die Formeln eingehen zu lassen.

Von sauerstoffhaltigen Atomgruppen, welche an die Stelle von Wasserstoff in einem Wasser-Typus eingehend Säuren, an die Stelle von Wasserstoff in einem anderen Typus eingehend andere Verbindungen entstehen lassen, waren einwerthige und mehrwerthige (dieser Ausdruck mag jetzt gebraucht werden) als anzunehmende bekannt. Von sauerstofffreien Atomgruppen waren namentlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende: eigentliche Alkohol-Radicale und als ihnen analog in Verbindungen Wasserstoff eines Typus ersetzend anzunehmende, beachtet, und bis dahin nur solche, deren jede 1 At. Wasserstoff in einem Typus zu vertreten vermöge. Auch in Beziehung auf solche Kohlenwasserstoff-Gruppen erweiterte sich jetzt die Vorstellung. Auch noch dem Jahre 1854 gehört eine unter Williamson's Leitung von Kay ausgeführte Untersuchung über einige neue

atom Wasserstoff (H) oder eine äquivalente Menge Metall in dem s. g. Hydrat oder einem Salze mit sich vereinigt habe, so auch (vgl. S. 598) PO^6 bei der Metaphosphorsäure, während bei der Pyrophosphorsäure PO^7 zwei, bei der gewöhnlichen Phosphorsäure PO^8 drei Doppelatome bez.-w. Aeq. Wasserstoff oder dem vertretenen Wasserstoff äquivalente Mengen Metall in den s. g. Hydraten oder den Salzen in Verbindung halte.

Förderung der Einsicht, ob sich Aehnliches bei den Atomen verschiedener unzerlegbarer Körper wiederfinde, wurde gegen die Mitte unseres Jahrhunderts noch nicht erlangt. Eher eine Trübung als eine Klärung hätte bei der richtigeren Bestimmung der gewissen Elementen, namentlich dem Kohlenstoff und dem Sauerstoff, beizulegenden Atomgewichte durch Gerhardt 1842 (vgl. S. 721 ff.) es nur veranlassen können, daß Dieser auch die besser ermittelten Atomgewichte ($C = 12$, $O = 16$ für $H = 1$, $Cl = 35,5$ u. s. w.) so wie die für andere Elemente beibehaltenen geradezu noch als Aequivalentgewichte bezeichnete. — Dann kam 1846 wieder die schärfere Unterscheidung der Atom- und der Aeq.-Gewichte der Elemente durch Laurent, doch mit der S. 730 besprochenen Beschränkung der Möglichkeit, das Verhältniß der letzteren Gewichte zu bestimmen, auf solche Elemente, deren Verbindungen sich ganz analoge sind; und die Erkenntniß einer bestimmten Beziehung zwischen den Atom- und den Aeq.-Gewichten erschloß sich noch nicht.

Für Atomgruppen, welche als an die Stelle eines Elementes in Verbindungen eingehend betrachtet wurden, wurden zunächst dahin führende Ansichten ausgesprochen. In Williamson's S. 750 f. besprochener Abhandlung über die Aetherbildung wurden 1851 für die Beziehung verschiedener Verbindungen auf das Wasser $\frac{H}{H}O$ (jetzt $O = 16$, $C = 12$ für $H = 1$) solche Gruppen oder Radicale als Wasserstoff in dem Wasser ersetzend hingestellt: je 1 kleinstes Theilchen oder Atom des Radicals, des Aethyls C^2H^5, des Othyls C^2H^3O u. s. w. als 1 At. Wasserstoff in einem kleinsten Theilchen oder Atom

Untersuchungen und in der vollständigeren Darlegung der bis dahin von ihm erlangten Resultate verglich **Berthelot** das Glyceri dem Alkohol bezüglich der Befähigung, mit Säuren Verbindungen zu bilden, und da*) sprach er aus, daß nach dem thatsächlich Festgestellten das Glycerin zu dem Alkohol genau in derselben Beziehung stehe, wie die Phosphorsäure zu der Salpetersäure; während nämlich die Salpetersäure nur Eine Reihe neutraler Salze bilde, lasse die Phosphorsäure drei unter sich verschiedene Reihen neutraler Salze entstehen: die gewöhnlich-phosphorsauren, die pyrophosphorsauren und die metaphosphorsauren Salze, welche drei Reihen von Salzen bei der Zersetzung durch starke Säuren unter Anwesenheit des Wassers eine und die nämliche Phosphorsäure wiedergeben; ebenso, während der Alkohol nur Eine Reihe von Aethern hervorbringe, lasse das Glycerin drei unter sich verschiedene Reihen neutraler Verbindungen entstehen, welche alle drei bei vollständiger Zersetzung unter Anwesenheit von Wasser einen und den nämlichen Körper, das Glycerin, wieder geben. So war — wenn auch die Vergleichung durch das Hineinziehen der Pyro- und der Metaphosphorsäure Etwas an Deutlichkeit verlor — jetzt eine dem Alkohol sich in gewisser Weise analog verhaltende Verbindung, das Glycerin, als zu dem ersteren in der Beziehung stehend aufgefaßt, in welcher eine dreibasische Säure zu einer einbasischen steht; einen zutreffenderen Ausdruck dafür, wie sich die Derivate des Glycerins von diesem ableiten lassen und die Zusammensetzung aller dieser Verbindungen auf bereits angenommene Typen zurückzuführen sei, als **Gerhardt** — welcher 1854**) das Glycerin $C^6H^8O^6$***) auf den verdoppelten Wasser-

*) Comptes rendus de l'Acad. des sc., T. XXXVIII, p. 672 und Annales de chim. et de phys., 3. série, T. XLI, p. 319.

**) Traité de chim. org., T. III, p. 948; so auch noch 1856: daselbst, T. IV, p. 696.

***) **Gerhardt** bediente sich da der Zeichen C = 6, O = 8 für H (bei ihm H) = 1.

[illegible] er Art bezog, daß von den vier hier vor[illegible] [illegible] Eins durch die Gruppe $C^6H^5O^2$ ersetzt [illegible] Vertretung durch Säure-Radicale übrig [illegible], welcher das Glycerin auf den [illegible] unter der Annahme bezog, [illegible] durch die Gruppe C^6H^5 ersetzt [illegible], welche das [illegible] für die zusammen[illegible] drei Molecüle Wasser abgebe [illegible] die einfachere sei [illegible] Annahme der Voraussetzung vorzuziehen, daß in dem [illegible] Molecul diese Gruppe in drei Theile — etwa C^2H^2, [illegible] — gespalten sei, deren jeder 1 Aeq. Wasserstoff [illegible] dem Glycerin $\begin{matrix} H & O^2 \\ HC^6H^5O^2 \\ H & O^2 \end{matrix}$ drei durch Säure-Radi[illegible] Wasserstoff übrig lasse; diesem drei[illegible] — [illegible] einen solchen bezeichnete Wurtz da[illegible] — [illegible] dreierlei Arten von Aethern ent[illegible] durch Berthelot's Untersuchungen [illegible].

[illegible] dreibasischen oder, wie sie nach[illegible] wurden, dreiatomigen**) Alkoholen — [illegible] von Verbindungen hatte man doch zu[illegible] — kam aber nun auch bald die mit [illegible]. In den letzteren mußte ein zweiwerthiges Ra[illegible] [illegible] solches: als ein Radical, welchem [illegible] Natur zukomme, sprach H. L. Buff 1855***) das

[illegible] Annales de chim. et de phys., 3. série, T. XLIII, p. 492. [illegible] Bedeutung der Zeichen war auch bei ihm die so eben angegebene.

**) Bei der Mittheilung seiner Untersuchungen über die von dem [illegible] entstehenden Verbindungen gebrauchte Berthelot 1856 (Compt. [illegible], T. XLII, p. 1114; Annales de chim. et de [illegible] T. XLVII, p. 350) zuerst diese Bezeichnung: das Man[illegible] Glycerin, eine Art dreiatomigen Alkohols.

***) [illegible] Chem. u. Pharm., Bd. XCVI, S. 302.

Aethylen C^4H^4 an in einer vorläufigen Mittheilung über die Umwandlung der Chlorverbindung desselben $C^4H^4Cl^2$ in die entsprechende Schwefelcyanverbindung, und diesen Gedanken entwickelte Derselbe weiter 1856*) in einer Abhandlung über einige Aethylenverbindungen. Hier wurden den einatomigen Kohlenwasserstoffen: dem Aethyl C^4H^5 (die älteren s. g. Aeq.-Gewichte der Elemente wurden auch hier noch zum Schreiben der Formeln angewendet) und seinen Homologen, dem Allyl C^6H^5 und den für es vorauszusehenden Homologen, das Aethylen C^4H^4 und seine Homologen als zweiatomige gegenübergestellt: als Kohlenwasserstoffe, deren Molecul zwei Atome Wasserstoff zu ersetzen im Stande sei; erörtert wurde, welche zahlreiche Verbindungen diese, bisher weniger als die einatomigen untersuchten zweiatomigen Radicale bilden können, und bei der, auf bereits bekannt gewordene Substanzen beschränkten Vergleichung der Verbindungen des Aethyls und des Aethylens wurde, wenn auch nicht der Alkohol des letzteren Radicals, doch die entsprechende Schwefelverbindung: das Aethylenmercaptan $\begin{matrix} H \\ C^4H^4 \\ H \end{matrix} \begin{matrix} S^2 \\ S^2 \end{matrix}$ aufgeführt. Aber bevor Buff in der 1856 veröffentlichten ausführlicheren Darlegung seiner Ansichten über die Constitution der Kohlenwasserstoffe und die chemische Natur derselben auch für den Aethylenalkohol die Beziehungen zu anderen Verbindungen besprach und seiner bisher erfolglos gebliebenen Versuche zur Darstellung dieses Alkohols erwähnte**) war Wurtz bei selbstständiger Beschäftigung mit demselben Gegenstande die Darstellung dieses Körpers gelungen. — Wurtz leitete 1856 seine erste Mittheilung über das Glycol***) damit ein, daß er die Beziehung zwischen dem Alkohol und dem Glycerin als eine

*) Proceedings of the R. Society of London, Vol. VIII, p. 188.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. C, S. 226, 236. Auch die Versuche mit dem, von Buff als dem Aethylenchlorid analog betrachteten Chlorobenzol gaben kein den Erwartungen Desselben entsprechendes Resultat.

***) Compt. rend. de l'Acad. des sc., T. XLIII, p. 199; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. C, S. 110.

vorkommend betrachtet, so wie vorher angegeben wurde unter ausdrücklicher Betonung der Tendenz des Metall-Atomes nach einzelnen vorzugsweise eingehaltenen Verhältnissen.

Nicht an die Betrachtung solcher Molecular-Typen, wie Frankland die von ihm hervorgehobenen, gewissen Metallen zukommenden Verbindungs-Formen bezeichnet hatte, sondern an die der durch Gerhardt angenommenen Typen schloß sich jedoch Das an, was die Ausbildung des Begriffes der Valenz, die gewissen Atomen und Atomgruppen eigne, zunächst nun weiter förderte. So in Dem, was Gerhardt und Chiozza 1853 in der S. 765 besprochenen Abhandlung dem in dieser Beziehung bereits Erkannten hinzufügten; in allen zweibasischen sauerstoffhaltigen Säuren, wurde hier gelehrt, sei eine Atomgruppe anzunehmen, welche 2 At. Wasserstoff vertrete: in 2 At. Wasser in dem s. g. Säurehydrat (vgl. a. e. a. O.) oder in 1 At. Wasser in dem s. g. Anhydrid, dem der Schwefelsäure $SO^2 | O$, dem der Bernsteinsäure $C^4H^4O^2 | O$ z. B.; eine solche Atomgruppe, 2 At. Wasserstoff in 1 At. Wasser zu dem Anhydrid einer zweibasischen Säure ersetzend, sei Eine untheilbare Gruppe, während Das, was in 1 At. Wasser den Wasserstoff unter Bildung des Anhydrids einer einbasischen Säure ersetze, aus zwei von einander trennbaren Gruppen bestehe; als bald zu veröffentlichend wurde eine Abhandlung in Aussicht gestellt, in welcher die untheilbaren Atomgruppen Besprechung finden sollten, die mit 2 oder mit 3 At. Wasserstoff äquivalent seien.

Aber bevor Dies Seitens Gerhardt's geschah, wurde 1854 Odling's Abhandlung über die Constitution der Säuren und der Salze bekannt, über welche bezüglich des Einflusses, den sie auf die Annahme s. g. vervielfachter Typen ausübte, bereits S. 765 f. zu berichten war. Für den Aufbau der den verschiedenen Typen entsprechenden Formeln sei es nöthig, so sagte hier Odling, verschiedenen Substanzen verschiedene repräsentative Werthe beizulegen und manchmal auch die nämliche Substanz als unter verschiedenen Umständen verschiedene solche Werthe besitzend zu betrachten. Um Dies durch eine von Wil-

betrachten — so etwa wie ein elementares Atom gegenüber allem anderen in einem Molecul einer Verbindung mit ihm Vereinigten zweifellos als gesondert vorhanden und selbstständig existirend anzunehmen ist —, oder war, daß man sie so in den Formeln figuriren ließ, nur ein Hülfsmittel dafür, wie die Beziehungen je einer Verbindung zu anderen sich verdeutlichen lassen, nur der Ausdruck einer Vorstellung, wie man sich die Verbindungen constituirt denken könne, und nicht die Angabe des sichersten Resultates der Forschungen: wie die Verbindungen constituirt seien?

Für die Besprechung, in welcher Weise sich die Antworten auf diese Frage in der jetzt uns beschäftigenden Zeit gestalteten, muß ich auf früher in dieser Geschichte bereits Gebrachtes vielfach zurückverweisen, namentlich auf das S. 579 f. Erinnerte: wie gegen 1840 selbst bei einem der Chemiker, welchen die ältere Radicaltheorie ganz vorzugsweise ihre Ausbildung verdankte, eine Hinneigung zu der Ansicht hervortrat, daß die zusammengesetzten Radicale eher etwas formal Anzunehmendes als real Existirendes seien; auf das S. 707 ff. Dargelegte: wie unsicher es nach der Aufstellung der Typentheorie war, welche Atomgruppen von den Anhängern dieser Lehre als zusammengesetzte Radicale zu betrachten seien, und wie der Auffassung gegenüber, daß solche Radicale in Verbindungen allerdings wirklich existiren und man selbst über die Art der Zusammenfügung der ersteren etwas Bestimmtes angeben könne, die Meinung sich Geltung zu verschaffen suchte, daß man von der Angabe der rationellen Constitution der Verbindungen im früher angestrebten Sinne ganz abzustehen, in den vermeintlichen zusammengesetzten Radicalen keineswegs gesonderte Bestandtheile der Verbindungen anzuerkennen, sondern in ihnen nur Reste aus anderen Substanzen, die zu der Bildung gewisser Verbindungen beitragen, zu sehen habe; endlich auf das S. 745 ff. Erörterte, wie nachher selbst bei den Vertretern des sogenannten Unitar-Systems doch wieder die Beachtung gewisser Atomgruppen als charak-

teristischer Bestandtheile von Verbindungen bei aller Bezweiflung, daß man bezüglich ihrer etwas Sicheres ermitteln könne, sich bemerklich machte. Der Beziehung der verschiedenen Verbindungen auf einige wenige einfachst zusammengesetzte als Typen ging eine Zeit voraus, in welcher gerade auf der Seite, wo nachher die Betrachtung der Verbindungen auf Grund derartiger Beziehung zu so großer Wichtigkeit erhoben wurde, die gesonderte Existenz angebbarer zusammengesetzter Radicale in Substanzen, die aus mehreren Elementen bestehen, im Allgemeinen nicht zugegeben wurde. Nur für einzelne Fälle wurde so Etwas als zulässig beibehalten oder galt es als nachgewiesen; von dem Cyan sprach man z. B. als von einem solchen Radical, und ebenso von der in den Nitro-Verbindungen an der Stelle von Wasserstoff stehenden Atomgruppe.

Wir haben jetzt einen Blick darauf zu werfen, welche Vorstellungen man bei der Ausbildung der neueren Typentheorie bezüglich der Atomgruppen hatte, die man nun als Wasserstoff in dem Typus vertretend in den typisch geschriebenen Formeln der betreffenden Verbindungen eine Rolle spielen ließ.

Dafür, auf die oben gestellte Frage die erste der beiden möglichen Antworten (vergl. S. 786 f.) als die richtigere zu geben, waren neue Gründe zur Kenntniß der Chemiker gekommen, Viele unter ihnen bestimmend, noch fester als bisher dabei zu beharren, daß die zusammengesetzten Radicale in Verbindungen abgeschlossene Bestandtheile der letzteren sind, und Andere in der Bestreitung dieser Ansicht mäßigend oder sie selbst zu Anhängern einer bisher von ihnen verworfenen Lehre machend. Daß solche Radicale, wie man sie bisher in den Alkoholen, in den Aethern angenommen hatte, isolirbar seien (vergl. S. 741), schien Vielen die Frage thatsächlich zu entscheiden; Frankland urtheilte 1850*), daß die Isolirung von mehreren solchen Radicalen jeden Zweifel an der wirklichen Existenz derselben aus-

*) Quarterly Journal of the Chemical Society, Vol. III, p. 46; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXIV, S. 63.

schließe und vollständigen und genügenden Beweis für die Richtigkeit der seit längerer Zeit aufgestellten Aethyltheorie abgebe. Ein bestimmterer Glaube an die derartige Existenz zusammengesetzter Radicale gab sich jetzt aber auch sonst kund. — In seiner, 1851 veröffentlichten Abhandlung über die Aetherbildung (vergl. S. 751) sprach Williamson von den Radicalen der Alkohole und der Aether und ebenso von dem in der Essigsäure vermutheten Radical, wie von gesondert in diesen Verbindungen enthaltenen Bestandtheilen; und eher für diese Auffassung als gegen sie zeugte, wie er sich in demselben Jahr in seiner Abhandlung über die Constitution der Salze bezüglich der von ihm da (vgl. S. 752) gemachten Annahmen von Radicalen verwahren zu sollen glaubte: daß er diese Atomgruppen, sowie sie in ihren Verbindungen enthalten seien, keineswegs als ganz identisch mit den im freien Zustand zu erhaltenden betrachte, und daß Dasselbe auch für unzerlegbare Körper, Metalle namentlich, gelte, die ganz gewiß in ihren verschiedenen Verbindungen mit verschiedenen Eigenschaften und mit anderen, als die ihnen für den freien Zustand zukommenden sind, enthalten seien. Das war ein Zugeständniß dafür, daß die zusammengesetzten Radicale substantiell ebenso selbstständig in Verbindungen existiren, wie elementare Atome; und die Verwahrung, daß man ihnen hier gerade nicht dieselben Eigenschaften zuzuschreiben habe wie für den freien Zustand, war von derselben Art, wie die schon früher *) vorkommende Erinnerung, daß man einen in Verbindungen enthaltenen Körper nicht sich als mit denselben Eigenschaften ausgestattet zu denken habe, die er in dem freien Zustande zeigt, und nicht einmal so weit gehend, wie Dies Gerhardt hatte geltend machen wollen, welcher selbst die in Nitro-Verbindungen an der Stelle von Wasserstoff stehende Atomgruppe ausdrücklich als etwas von der Untersalpetersäure Ver-

*) z. B. 1838 in Liebig's S. 594 ff. besprochener Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren in Beziehung auf die Frage, ob man sich in einem Kalisalze Kalium als den einen Bestandtheil neben einer sauerstoffhaltigen Atomgruppe denken könne.

schiedenes betrachtet hatte *). So, in dem Sinne, daß die zusammengesetzten Radicale in den Verbindungen reale Existenz haben, äußerte sich Williamson auch noch 1853 nach der Darstellung wasserfreier einbasischer organischer Säuren durch Gerhardt bei der Besprechung der Wichtigkeit dieser Entdeckung **). Was die Erkenntniß der substituirten Ammoniake (vgl. S. 753 ff.), was die der metallhaltigen organischen Verbindungen (vgl. S. 774 f.) lehrte, alles Dies schien zu Gunsten der Ansicht zu sprechen, daß zusammengesetzte Radicale in Verbindungen ebenso wie unzerlegbare Atome, und dann mit ebenso selbstständiger Existenz begabt, enthalten seien. Auch Gerhardt 1853 in der ausführlicheren Mittheilung seiner Untersuchungen über die wasserfreien einbasischen organischen Säuren äußerte sich — wenngleich er da die s. g. rationellen Formeln als immer doch nur eine relative Wahrheit ausdrückend beurtheilte (vgl. S. 761) — über die Substitution von Gruppen elementarer Atome an die Stelle von den letzteren und darüber, daß nicht bloß organische Verbindungen sondern auch unorganische, namentlich Säuren, zusammengesetzte Radicale enthalten, in einer Weise, welche ihn Vielen als einen Anhänger jener Ansicht erscheinen lassen mußte. Und damit stand in Einklang, wie Gerhardt sich 1853 in der die Constitution der Amide betreffenden Discussion verhielt: als es sich darum handelte, ob man, wie Gerhardt angenommen hatte, die Amide auf den Typus Ammoniak beziehen (das Amid einer einbasischen Säure, wenn X das Radical derselben bedeutet, als $XH^2|N$ betrachten) solle, oder, was Wurtz für richtiger hielt, auf den Typus Wasser (H^2O^2, wie ihn da Wurtz noch schrieb; ein solches Amid sei $XH|NH$). Im Gegensatze zu den früher von ihm angewendeten Umsetzungs- oder s. g. synoptischen Formeln (vgl. S. 715) bedeuteten für Gerhardt jetzt — so war das da von ihm Gesagte ***) zu verstehen — die neuen typischen Formeln etwas

*) 1839, in der S. 620 erwähnten Abhandlung.

**) Philosophical Magazine, 4. series, Vol. V, p. 381.

***) Compt. rend. de l'Acad. des sc., T. XXXVII, p. 281.

mehr, waren sie als wirklich Etwas bezüglich der Molecular-Constitution angebend anzusehen; dabei hob er hervor, daß nicht alle Glieder desselben Typus den nämlichen chemischen Charakter besitzen müssen sondern, je nach der Natur der in ihnen Wasserstoff des Typus ersetzenden Atome oder Atomgruppen, ganz verschiedenen chemischen Charakter zeigen können. Wurtz seinerseits*) ließ darüber gar nicht in Zweifel, daß er die von ihm vertheidigten Formeln als solche auffaßte, welche nicht etwa bloß zur Erläuterung der Bildungs- und Umsetzungsweise dienen können, sondern welchen er die Bedeutung, wirklich die Constitution der betreffenden Verbindungen auszudrücken, zu attribuiren berechtigt sei.

Ließ man es gelten, daß Dem so sei: daß wirklich die zusammengesetzten Radicale in Verbindungen gesondert existirende Bestandtheile seien, so war eine Ausgleichung zwischen zwei sich vorher so heftig befehdenden Lehren: der Radicaltheorie einerseits und der Substitutions- und Typentheorie andererseits erreicht; der ersteren war dann entnommen, welcher Art die in complicirteren Verbindungen enthaltenen näheren, selbst schon zusammengesetzten Bestandtheile seien; der Grundgedanke der letzteren war anerkannt, daß ähnliche Verbindungen nach gleichem Muster und in gleicher Weise der Zusammenfügung der darin enthaltenen, für sich stehenden einfachen oder zusammengesetzten Theile gebildet seien, um ein Beträchtliches weiter schien die Einsicht gefördert, wie die Zusammenfügung der Theile solcher Verbindungen sei und daß sie selbst bei Substanzen von unähnlichem chemischem Charakter eine ähnliche sein könne, und Dem, was die Entdeckung der Substitutions-Vorgänge ergeben hatte, war dabei volle Rechnung getragen. Bezüglich der zusammengesetzten Radicale selbst hatte man beibehalten, was auf dem Grenzgebiete der unorganischen und der organischen Chemie und was innerhalb der ersteren so frühe schon bezüglich solcher Radicale erkannt und vermuthet worden war: das Cyan und

*) Compt. rend. de l'Acad. des sc., T. XXXVII, p. 357.

das Ammonium, und war man wieder zurückgekehrt zu den Ausgangspunkten, von welchen aus die Radicaltheorie 1832 und in den folgenden Jahren erst in der organischen Chemie Leben gewonnen hatte: zu den wichtigeren der jetzt angenommenen Radicale gehörten gerade solche von der Art des Benzoyls und des Aethyls; für diese Radicale war jetzt anerkannt, daß der in ihnen enthaltene Wasserstoff durch Chlor und ähnliche Elemente, durch die Nitro- oder die Amido- oder eine andere Gruppe ersetzt sein könne. Da durfte Williamson 1853 (in dem S. 790 erwähnten Aufsatz) es hervorheben, daß die Erklärung neuer und wichtiger Vorgänge nun ermöglicht sei durch die Combination von zwei Betrachtungsweisen, die früher (jede nur für sich entwickelt und angewendet worden seien und deren eine, die Typentheorie, Gerhardt früher als mit der anderen, der Radicaltheorie, unverträglich beurtheilt habe, während jetzt auch Dieser den Chemikern sich zugesellt habe, die in jeder dieser Lehren eine nothwendige und ganz natürliche Ergänzung der andern sehen. Eine Zeit war jetzt gekommen, wo auf derselben Seite, von welcher aus die electrochemische Theorie so lebhaft bestritten worden war, die Ausdrucksweise dieser Theorie als doch zur Benutzung geeignet befunden wurde; als nach dem positiven Ende einer Reihe hin stehend bezeichnete Gerhardt 1853 (in der S. 761 f. besprochenen Abhandlung) solche Glieder des Wasser-Typus, welche sich dem Kalium- oder dem Aethyloxydhydrat analog verhalten, und als nach dem negativen Ende hin stehend solche von entschieden hervortretenden sauren Eigenschaften; die Charakterisirung als positiv oder negativ wurde in entsprechender Weise auf die in den Verbindungen enthaltenen Atome und Atomgruppen angewendet, welche Wasserstoff im Typus ersetzen, und auch für andere, von anderen Typen sich ableitende Reihen wurde die Unterscheidung der auf der positiven und der auf der negativen Seite stehenden Verbindungen gemacht. Nach der erbitterten Bekämpfung der Binar-Theorie durch die ihr entgegengestellte Unitar-Theorie war eine Zeit gekommen, in welcher sogar der ersteren wieder Be-

rechtigung in gewissem Grade zuerkannt wurde; so von Wurtz 1855 (in der S. 766 erwähnten Abhandlung), als er — gleichfalls die wechselseitige Ergänzung der Radical- und der Substitutions-Theorie betonend — sich dahin aussprach: binäre Constitution und Bildung der Verbindungen durch Addition sei das Wesentliche der älteren dualistischen Betrachtungsweise gewesen, binäre Constitution und Bildung der Verbindungen durch Substitution sei das der neueren, so wie man dieselbe jetzt noch annehmen könne.

Der Glaube an die abgeschlossene Existenz zusammengesetzter Radicale in Verbindungen war aber schon zu der Zeit, wo die neue Typentheorie ausgebildet wurde, kein allgemein getheilter, und selbst Diejenigen, welche sich zuerst in dem Sinne desselben geäußert hatten, gaben bald andere Anschauungen kund. Wenn Odling in der 1854 (vgl. S. 765) veröffentlichten Abhandlung über die Constitution der Säuren und der Salze, auf deren Inhalt schon wiederholt hinzuweisen war, solche Verbindungen wie salpetersaures oder cyansaures Kali und Schwefelcyankalium auf Wasser oder Schwefelwasserstoff mit dem Bemerken bezog, die Betrachtung dieser Salze als Sauerstoff- oder Schwefelverbindungen unabhängig und selbstständig existirender zusammengesetzter Substanzen halte er für eine richtige, so war er doch nicht der Meinung, daß alle von ihm behufs der Beziehung von Säuren und Salzen auf den einfachen oder vervielfachten Wasser-Typus als Radicale angenommenen zusammengesetzten Substanzen in dieser Weise aufzufassen seien; abgesehen davon, daß ihm damals mehrerlei Formulirungen für die nämliche Verbindung als möglich erschienen (vgl. S. 778), erklärte er ausdrücklich, er betrachte es keineswegs als für die Gültigkeit der von ihm dargelegten Ansichten nothwendig, daß alle die in den gegebenen Formeln als Theile von Verbindungen geschriebenen zusammengesetzten Substanzen wirkliche oder gar unabhängige Existenz besitzen, sondern er gebrauche sie nur, um unter den verschiedenen möglichen Anordnungen der Elemente diejenigen erkennen zu lassen, welche er als die wahr-

scheinlichste Wirkung der an der Bildung einer Verbindung Antheil nehmenden Affinitäten erläuternd ansehe. Verschiedene Formeln: einmal eine und das anderemal eine wesentlich andere Constitution, was die Annahme zusammengesetzter Substanzen als Theile einer Verbindung und die typische Beziehung der letzteren betrifft, diesen beilegend, findet man um diese Zeit manchmal schon als gleich zulässige hingestellt; so z. B. bei Williamson in der S. 781 f. erwähnten Abhandlung. 1855 *) sprach sich Odling noch einmal dahin aus, daß die Annahme von näheren Bestandtheilen, s. g. Radicalen, in organischen Verbindungen nur in so fern zulässig sei, als sie einen Ausdruck für das chemische Verhalten der letzteren und die Beziehungen derselben untereinander abgebe, nicht aber als der Ausdruck der wirklichen Constitution der Verbindungen. Auch Gerhardt erklärte 1855 **) bei Gelegenheit der Frage, ob die Salicylsäure als eine ein- oder eine zweibasische Säure zu betrachten und Dem entsprechend von dem einfachen oder dem verdoppelten Wasser-Typus abzuleiten sei: man könne das Eine und das Andere thun, je nach den Verbindungen, mit welchen man jene Säure vergleichen wolle, und er könne nicht oft genug es wiederholen, daß es vollkommen unnütz sei, über die Gültigkeit s. g. rationeller Formeln zu discutiren, da diese immer nur Beziehungen, Analogien ausdrücken und die besten Formeln diejenigen seien, welche die meisten Beziehungen, die meisten Analogien ausdrücken und welche zu neuen Entdeckungen führen.

Was eben noch an Einsicht bezüglich der Constitution der chemischen Verbindungen erreicht zu sein schien (vgl. S. 788 ff.), war jetzt wieder in Frage gestellt, und als chimärisch wurde abermals das Streben beurtheilt, zu einer solchen Einsicht zu gelangen. In seinem Traité de chimie organique, welcher so großen Einfluß auf die Vorstellungen vieler Chemiker ausübte, leitete Gerhardt 1856 die Darlegung der allgemeineren Er-

*) Chemical Gazette f. 1855, p. 176.

**) Annales de chim. et de phys., 3. série, T. XLV, p. 106.

gebnisse der Forschung *) mit der Bekämpfung des Vorurtheiles ein, daß man durch chemische Formeln die Molecular-Constitution der Körper, nämlich wie die Anordnung der Atome in den kleinsten Theilchen der Körper wirklich sei, ausdrücken könne. Gerade so, wie in der Zeit, in welcher die dualistische Betrachtungsweise durch die Vertreter der Unitar-Theorie bestritten worden war (vgl. S. 713 ff.), wurde wiederum geltend gemacht, daß die Formeln nur Beziehungen und Analogien ausdrücken und nur diese Bedeutung haben können, und daß alle Discussionen darüber müssige seien, in welcher Form ein oder das andere Element, eine oder die andere Atomgruppe in einer gewissen Verbindung enthalten sei. Begreiflich sei ihm noch, wenn man zur Verdeutlichung der Entstehung und des Verhaltens der s. g. Nitro-Verbindungen davon spreche, daß in sie Stickstoff in der Form der Atomgruppe NO_2 (N = 14 u. O = 16 für H = 1) eingeführt sei; begreiflich auch noch, daß man zur Angabe des ungleichen Verhaltens zweier metamerer Verbindungen wie des Methyläthers der Essigsäure und des Aethyläthers der Ameisensäure sich so ausdrücke, die eine enthalte Kohlenstoff und Wasserstoff in der Form von Methyl und von Acetyl, die andere in der Form von Aethyl und Formyl. Aber was die Einen zu dem genannten Zwecke in solcher Form hervortreten lassen, können Andere in anderer Form zur Verdeutlichung derselben Thatsachen und Beziehungen ausdrücken. Wenn es sich nicht um Meinungsdifferenzen in Betreff von Thatsachen handle, sei ein Streit, welcher ausschließlich auf die Schreibart der Formeln gehe, etwas ganz Unfruchtbares; nur in so fern sei eine Wahl zwischen verschiedenen Schreibarten etwas nicht ganz Gleichgültiges als die eine an mehr Analogien erinnernd, fruchtbarer an neuen Gedanken, conciser und correcter sein könne, als eine andere. Der Mehrzahl der Chemiker entgegen gebrauche er das Wort Radical nur in dem Sinne, daß damit eine Beziehung ausgedrückt werde, und nicht in dem, daß darunter ein isolirbarer

*) T. IV, p. 561 ss.

oder isolirt existirender Körper verstanden sei; wo er von einem Radical spreche, bezeichne er damit nicht eine Substanz mit denjenigen Eigenschaften, welche sie im isolirten Zustand haben würde, sondern nur ein Element oder eine Gruppe von Elementen, welches oder welche bei gegenseitiger Zersetzung einer Verbindung durch eine andere aus einem Körper in einen anderen übergehe. Ausführlich wurde im Anschlusse hieran erörtert*), daß einer und derselben Verbindung nicht etwa nur Eine sondern mehrere rationelle Formeln beigelegt werden können, die erstere — je nach den Reactionen, um deren Veranschaulichung es sich handelt — sich bald auf einen, bald auf einen anderen Typus mit gleichem Rechte beziehen lasse und dann in entsprechender Weise bald eine, bald eine andere Atomgruppe wie als Radical in ihr enthalten in die typische Formel zu schreiben sei; ausdrücklich verwahrte sich Gerhardt dagegen**), daß den von ihm benutzten Typen dieselbe Bedeutung zugeschrieben werde, wie sie Dumas' Typen haben sollten, denn die letzteren seien auf die vorausgesetzte Anordnung der Atome in den Körpern bezüglich gewesen und die Erkenntniß dieser Anordnung sei nach seiner, Gerhardt's, Ansicht der experimentalen Forschung unzugänglich. Als wirklich feststellbar erschien jetzt nur, in welchen Verhältnissen die Gewichte der Molecüle verschiedener Substanzen stehen und nach welchen Verhältnissen die in diesen Gewichten enthaltenen Mengen von Elementen bei chemischen Umsetzungen zwischen verschiedenen Substanzen für jede der letzteren zum Aus- oder Eintreten kommen; etwas abweichend von Dem, was früher (vgl. S. 714) als das unitäre System bezeichnet worden war, verstand jetzt***) Gerhardt darunter das Ganze der von ihm angewendeten und wesentlich darauf gegründeten Betrachtungsweisen, daß consequent dieselbe Einheit für die Ermittelung der Moleculargewichte zu Grunde gelegt und dieselbe Einheit der Reaction für die Vergleichung

*) Traité de chim. org., T. IV, p. 576 ss.

) Daselbst, p. 586. *) Daselbst, p. 585.

der chemischen Functionen der Körper in Anwendung gebracht werde.

Eine und dieselbe Verbindung erschien also jetzt — je nachdem ihre Entstehung und ihr Verhalten unter gewissen Umständen oder unter anderen zu verdeutlichen sei — mit verschiedener Abtheilung des in ihr Enthaltenen als bald auf einen, bald auf einen anderen Typus beziehbar. Als Typen waren bis dahin der Wasserstoff- oder Chlorwasserstoff-Typus, der Wasser-Typus und der Ammoniak-Typus angenommen worden: die zuerst gewählten einfachen Typen und die Vervielfachungen derselben, welche man, um überhaupt die Beziehung der verschiedenen bekannten Verbindungen auf solche Typen durchführen zu können, annehmen mußte (vgl. S. 764 ff.). Es wurde nun aber auch dargelegt, daß man noch viel mannigfaltigere Muster, wie sich der Aufbau von complicirter zusammengesetzten Verbindungen aus Molecülen einfacher zusammengesetzter Substanzen durch Eintreten von elementaren Atomen und Atomgruppen an die Stelle von Wasserstoff in diesen Substanzen denken lasse, annehmen könne und behufs solcher Verdeutlichung zweckmäßig annehme. Zu jenen einfachen Typen und ihren Vervielfachungen kamen auch noch die s. g. gemischten Typen.

Eine Vorstellung, welche als eine Beziehung einer Verbindung auf zwei verschiedene, als typische angenommene Substanzen aufzufassen war, hatte bereits 1854 Odling (in seiner S. 765 citirten Abhandlung) der Formulirung des unterschwefligsauren Natrons als $\left.\begin{matrix}(SO^2)'' \\ 2Na'\end{matrix}\right\} O'' + S''$ zu Grunde gelegt; wie gleichzeitig auf Wasser und Schwefelwasserstoff, $\left.\begin{matrix}HHO \\ HHS\end{matrix}\right\}$, zu beziehend ließ sich da das genannte Salz denken, während das schwefelsaure Natron $\left.\begin{matrix}(SO^2)'' \\ 2Na'\end{matrix}\right\} 2O''$ von dem verdoppelten Wasser-Typus $\begin{matrix}HHO \\ HHO\end{matrix}$ abgeleitet war. Aber hier waren es doch noch selbst dem nämlichen Typus zugehörige Substanzen, von welchen Molecüle als zur Grundlage für die Ableitung einer complicirteren Verbindung zusammentretend zu denken waren. — Anderer Art waren die ge-

mischten Typen, welche Kekulé 1857*) als zu benutzende vorbrachte. Es geschah Dies im Anschluß an die Discussion der Frage, wie man die s. g. gepaarten Verbindungen zu betrachten habe: Verbindungen, deren Unterscheidung unter dieser Bezeichnung S. 620 besprochen worden war und welche man noch während des Aufkommens und der Ausbildung der neueren Typen-Theorie gewöhnlich als etwas Besonderes bietend ansah, wenn auch nicht Uebereinstimmung bezüglich Dessen vorhanden war, welche Merkmale eigentlich den so zu bezeichnenden Körpern zukommen, und die Unsicherheit dadurch sich noch steigerte, daß in der jetzt zu besprechenden Zeit Gerhardt den überhaupt unbestimmten und nicht consequent festgehaltenen Begriff der gepaarten Verbindungen durch die Einschiebung des auch ziemlich vagen Begriffes nun so genannter conjugirter Verbindungen noch unbestimmter sein ließ. Auf eine ausführlichere Berichterstattung bezüglich der die s. g. gepaarten Verbindungen betreffenden Ansichten: wie sie nach einander aufgestellt wurden und wie sie neben einander Geltung beanspruchten, gehe ich hier nicht ein; aber es genügt auch hier die Erinnerung, daß man als gepaarte Verbindungen namentlich noch solche ansprach, welche aus der Einwirkung unorganischer Säuren auf organische Substanzen resultirend einen Rest aus den ersteren Säuren in sich enthalten, und zwar — im Gegensatze zu Dem, was man als Fälle von Substitution ansah — einen Rest, welcher in das gemäß der Typentheorie in der Substanz anzunehmende Radical eintretend darin nicht Wasserstoff nach dem Aequivalentverhältniß ersetze. Die aus der Benzoësäure — typisch geschrieben $\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O$ (C = 12 und O = 16 für H = 1) — bei Einwirkung von Schwefelsäure-Anhydrid entstehende Sulfobenzoësäure wurde als zweibasische Säure auf den verdoppelten Wasser-Typus unter Beilegung der Formel $\left.\begin{matrix} C^7H^4(SO^2)O \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$ bezogen und als in ihr enthalten wurde ein s. g. gepaartes Radical angenommen, welches

*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. CIV, S. 129.

auch in der von dieser Säure sich ableitenden, auf den verdoppelten Chlorwasserstoff-Typus zu beziehenden Chlorverbindung: dem Sulfobenzoylchlorid $\left.\begin{matrix} C^7H^4(SO^2)O \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}$, in der auf den verdoppelten Ammoniak-Typus zu beziehenden Amid-Verbindung der genannten Säure, dem Sulfobenzamid $\left.\begin{matrix} C^7H^4(SO^2)O \\ H^4 \end{matrix}\right\} N^2$ enthalten sei; in ähnlicher Weise formulirte man ähnlich entstehende Verbindungen, glaubte man dieselben unter Annahme complicirter zusammengesetzter Radicale von den bis dahin in Anwendung gekommenen Typen ableiten zu können. Kekulé legte 1857 dar, daß solche Verbindungen sich auch unter Annahme einfacher zusammengesetzter Radicale von Typen ableiten lassen: von complicirter zusammengefügten Typen, die nicht wie die s. g. vervielfachten mehrere Molecüle des nämlichen Typus sondern mehrere Molecüle von verschiedenem Typus zur Grundlage haben, welche Molecüle sämmtlich durch das Eintreten mehratomiger Radicale zusammengehalten werden; die eben genannten Verbindungen seien z. B. ableitbar:

d. Sulfobenzoësäure	v. d. Typus	d. Sulfobenzoylchlorid	v. d. Typus	d. Sulfobenzamid	v. d. Typus
$\left.\begin{matrix} (C^7H^4O)'' \\ (SO^2)'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}$	$\begin{matrix} HH \\ HHO \\ HHO \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} (C^7H^4O)'' \\ (SO^2)'',Cl^2 \end{matrix}\right\}$	$\begin{matrix} HH \\ 2HCl \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} (C^7H^4O)'' \\ (SO^2)'' \\ H^4 \end{matrix}\right\} N^2$	$\begin{matrix} 2H^2N \\ HH \end{matrix}$

Die in den typisch geschriebenen Formeln stehenden Radicale betrachtete aber auch Kekulé nicht als in den Verbindungen abgeschlossen existirende Theile der letzteren; er sprach vielmehr seine Ansicht dahin aus, die Radicale seien Nichts weiter als die bei bestimmten Zersetzungen von Verbindungen gerade unangegriffen bleibenden Reste aus diesen, und in der nämlichen Substanz könne also, je nachdem ein größerer oder ein kleinerer Theil der das Molecul derselben bildenden Atomgruppe angegriffen werde, ein kleineres oder ein größeres Radical angenommen werden.

Die Ansicht, daß die Gruppirung der Atome in den Molecülen der Verbindungen erkennbar sei, daß in complicirteren Verbindungen gewisse Theile derselben eine aparte Stellung und

Bedeutung haben, bei der Formulirung der Verbindungen unter Beziehung derselben auf die in der neuern Typentheorie zuerst angenommenen Typen gewisse elementare Atome als typische (vgl. S. 780), gewisse Atomgruppen als zusammengesetzte Radicale zu unterscheiden seien und jede Verbindung an sich, so lange sie für sich bestehe, auf Einen bestimmten Typus zu beziehen sei, — diese Ansicht hatte in der jetzt zu besprechenden Zeit noch Anhänger. Gestützt erschien sie Mehreren damals auch durch Das, was (von 1854 an) bei Untersuchungen über die Beziehungen gefunden wurde, welche zwischen den Raumerfüllungen der durch die Moleculargewichte ausgedrückten Mengen verschiedener Verbindungen für den tropfbar-flüssigen Zustand und der atomistischen Zusammensetzung statthaben: daß auf die Größe der Raumerfüllung die Atomgewichtsmenge eines oder des anderen Elementes einen ungleichen Einfluß ausübe, je nachdem das Element ein typisches Atom abgebe oder innerhalb eines Radicals stehe, und daß gewisse, jene Beziehungen betreffenden Regelmäßigkeiten nur dann sich zeigen, wenn man dem nämlichen Typus zugehörige Verbindungen unter einander vergleiche; immerhin schien hier ein, wenn auch nur beschränkt zu benutzender Anhaltspunkt gegeben zu sein, für eine Verbindung im Ruhezustande, d. h. so lange sie nicht der Einwirkung umwandelnder Agentien unterliegt, erkennen zu lassen, welchem Typus sie zuzurechnen, welcher Art ihre Constitution sei. — Aber die Vertretung dieser Ansicht trat zurück davor, wie geltend gemacht wurde, daß die Aufgabe der Chemie die Constatirung und Deutung des chemischen Verhaltens der verschiedenen Körper: der Umwandlungen, deren diese sich fähig erweisen, sei. Diese Umwandlungen in einfachster Form zu verdeutlichen, bot die Beziehung der nämlichen Verbindung — je nach Umständen — bald auf diesen, bald auf jenen Typus, das Hinschreiben bald dieses, bald jenes Theiles der ihr Molecul zusammensetzenden elementaren Atome in Form eines Radicals unläugbare Vortheile. Die Zahl der Typen, auf welche die Beziehung namentlich etwas zusammengesetzterer Verbindun-

gen möglich war, war durch das Hinzukommen der s. g. gemischten Typen zu den von Gerhardt zunächst benutzten einfachen und den vervielfachten vergrößert; noch mehr vergrößert wurde sie dadurch, daß den drei bisher angenommenen und von Gerhardt noch 1856 *) ausdrücklich als für die Classification der organischen Verbindungen ausreichend beurtheilten einfachen Typen: dem Wasserstoff- oder Chlorwasserstoff-Typus HH o. HCl, dem Wasser-Typus H^2O und dem Ammoniak-Typus H^3N jetzt auch noch ein vierter einfacher: der Kohlenwasserstoff-Typus H^4C zugefügt wurde.

Von den Repräsentanten der neueren Typentheorie war vor 1857 allgemein der Kohlenstoff in einer organischen Verbindung als in der Form eines Radicals oder mehrerer Radicale darin enthalten oder doch zu schreibend betrachtet worden: Dem entsprechend, daß bei Umwandlungen solcher Verbindungen der Kohlenstoff in weitaus den meisten Fällen mit Anderem vereinigt bleibt, er weniger leicht für sich bei solchen Umwandlungen zugeht oder austritt und keine Verbindungen bekannt waren, welche in der Art den Kohlenstoff als etwas apart Stehendes in's Auge zu fassen hätten veranlassen können, wie es z. B. gewissen Sauerstoff-Verbindungen (vom Typus Wasser) gegenüber entsprechende Schwefel-Verbindungen, gewissen Stickstoff-Verbindungen (vom Typus Ammoniak) gegenüber entsprechende Phosphor-Verbindungen für den Sauerstoff, den Stickstoff thun konnten. In den organischen Stoffen — so wurde ausdrücklich gelehrt **) — kommen Complexe von Kohlenstoff mit anderen Grundstoffen vor, die, wie die Grundstoffe in den unorganischen so in den organischen Stoffen die Rolle von Radicalen übernehmen. Die einfachste Sauerstoff-Verbindung des Kohlenstoffs: das Kohlenoxyd wurde wie ein Radical sich verhaltend angesehen, die Kohlensäure wurde als eine Verbindung dieses Radicals, des Carbonyls mit Sauerstoff, die einfachste Wasserstoff-

*) Traité de chim. org., T. IV, p. 588.

**) Limpricht's Grundriß der organischen Chemie (1855), S. 2.

Verbindung des Kohlenstoffs: das Sumpfgas wurde als eine Verbindung von Wasserstoff mit Methyl formulirt. — Eine andere Betrachtungsweise wurde 1857 versucht. Im Anfange dieses Jahres sprach sich Kekulé in einer Mittheilung über die Constitution des Knallquecksilbers *) dahin aus, diese Verbindung könne unter Beilegung der Formel $C^2(NO^4)Hg^2(C^2N)$ (Kekulé gebrauchte da die Zeichen C = 6, O = 8, N = 14, Hg = 100 für H = 1) als Glied einer großen Classe von Körpern aufgefaßt werden, zu welcher das Sumpfgas C^2H^4, das Methylchlorür C^2H^3Cl, das Chloroform C^2HCl^3 und viele andere bekannte Substanzen gehören, welche von dem Sumpfgas sich ableiten lassen, indem man an die Stelle von Wasserstoff in dem letzteren Anderes — chemisch Unzerlegbares oder Zusammengesetztes — nach dem Verhältniß der Aeq.-Gewichte eingetreten denkt. Dem nämlichen Typus zähle er alle diese Verbindungen zu, sagte Kekulé, unter Beifügung, daß er dabei das Wort Typus nicht in dem Sinne von Gerhardt's Unitätstheorie nehme sondern in dem Sinne, in welchem es zuerst von Dumas gelegentlich der folgenreichen Untersuchungen Desselben über die Typen gebraucht worden sei; er wolle dadurch wesentlich die Beziehungen andeuten, in welchen die von ihm so zusammengestellten Körper unter einander stehen: daß der eine unter dem Einflusse geeigneter Agentien aus dem anderen erzeugt oder in den anderen übergeführt werden kann. Aber als geradezu den Gerhardt'schen Typen an die Seite zu stellend erschien bald dieser Typus: der einfache Kohlenwasserstoff-Typus; dazu führte, auch noch 1857, die Erkenntniß, daß das bezüglich seines relativen Gewichtes richtig bestimmte Kohlenstoffatom, C = 12 für H = 1, als ein vierwerthiges Atom in diesem Typus gerade so 4 Aeq. Wasserstoff oder Anderes zusammenhalten könne, wie das dreiwerthige Stickstoffatom, N = 14, in dem Ammoniak-Typus 3 Aeq., wie das zweiwerthige Sauerstoffatom, O = 16, in dem Wasser-Typus 2 Aeq., wie das einwer-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. CI, S. 204.

thige Chloratom, Cl = 35,5, in dem Chlorwasserstoff-Typus 1 Aeq. mit ihm Vereinigtes. — Aber für die Darlegung dieser Erkenntniß und Dessen, was mit ihr im nächsten Zusammenhange stand, ist es nothwendig, die Ausbildung der Ansichten über die s. g. Werthigkeit oder Valenz von Atomen und Atomgruppen und über den Zusammenhalt der in einem Molecul einer Verbindung enthaltenen Theile desselben durch Ausgleichung der ihnen zustehenden Verwandtschaftseinheiten mit in Betracht zu ziehen; und dafür muß ich an das S. 767 bis 786 Besprochene anknüpfen.

Vergegenwärtigen wir uns noch einmal, was als hauptsächlich Wichtiges in Beziehung auf diese Gegenstände, für weiteres Vorschreiten Ausgangspunkte bietend, bald nach 1850 vorgebracht worden war. Zweckmäßig hebe ich wohl aus jener längeren Besprechung die Hauptpunkte, welche jetzt specieller zu erörternde Fragen betrafen, hier kurz hervor, dabei gleich über Einiges berichtend, was auch noch der bisher durchgegangenen Zeit zugehörig die spätere Lösung dieser Fragen vorbereiten half oder doch für die damalige Auffassung derselben erläuternd ist.

Williamson hatte 1851 (vgl. S. 773) gewisse Atomgruppen als 2 Atomen Wasserstoff äquivalent betrachtet. Frankland hatte 1852 (vgl. S. 775 f.) darauf aufmerksam gemacht, daß gewisse Elemente und namentlich Metalle vorzugsweise nach einigen ganz bestimmten atomistischen Verhältnissen mit Andersartigem (für welches die Atomgewichte als den Aequivalentgewichten entsprechend angenommen wurden) Verbindungen eingehen. Weitergehend hatten dann 1853 (vgl. S. 776) Gerhardt und Chiozza für sauerstoffhaltige Atomgruppen und 1854 (vgl. S. 776 ff.) Odling für solche Atomgruppen und für elementare Atome besprochen, welche Ersetzungswerthe denselben, dem Wasserstoff in Typen gegenüber, beizulegen seien; und in den zwei nächstfolgenden Jahren (vgl. S. 781 ff.) wurden auch organische Radicale, welche keinen Sauerstoff enthalten,

als solche, denen in dieser Beziehung größere Ersetzungswerthe zukommen: die Befähigung, für 3 oder 2 Atome Wasserstoff einzutreten, durch Williamson, Wurtz, H. L. Buff hervorgehoben.

Das Ersetzungs- oder Verbindungsvermögen, welches in solcher Weise einzelnen elementaren oder selbst schon zusammengesetzten Atomen zugeschrieben wurde, wurde wenigstens für die meisten von ihnen nicht als ein constantes angesehen. Die nämliche Atomgruppe betrachtete Williamson 1851 (vgl. S. 773) als fähig, in verschiedenen Verbindungen verschieden viele Atome Wasserstoff in Dem, was behufs der typischen Beziehung der einen und der anderen Verbindung als Grundlage der Vergleichung genommen war, zu vertreten; das nämliche elementare Atom betrachtete Frankland 1852 (vgl. S. 775 f.) als fähig, bald mit einer, bald mit einer anderen bestimmten Anzahl andersartiger elementarer oder selbst schon zusammengesetzter Atome Verbindungen zu bilden. Odling war 1854 (vgl. S. 777 ff.) der Ansicht, auch eine und dieselbe Atomgruppe, und das nämliche elementare Atom könne mit verschiedenen Ersetzungs- oder Aequivalentwerthen wirken, wenn auch den Atomen gewisser Elemente, diese als s. g. typische genommen, ein constanter Wirkungswerth beigelegt wurde: dem Wasserstoffatom immer derselbe, als Maß für die Wirkungswerthe von Anderem dienende, dem Chloratom immer derselbe, dem des Wasserstoffatoms gleichkommende, dem Sauerstoffatom ($O = 16$ für $H = 1$) immer derselbe, das Zweifache von dem des Wasserstoff- oder des Chloratoms betragende. Auch Williamson sprach sich damals (vgl. S. 781) wiederum in dem Sinne aus, daß das nämliche Atom in verschiedenen Verbindungen Wasserstoff nach verschiedenen Verhältnissen ersetzen könne. So äußerte sich auch Wurtz 1855 (in der S. 766 erwähnten Abhandlung) dahin: ihm scheine überhaupt jetzt der Augenblick gekommen zu sein, die Meinung aufzugeben, daß den einfachen Körpern in allen ihren Verbindungen dieselbe Form, derselbe Molecularzustand und, geradezu gesagt, dasselbe

Aequivalent zukomme. Und Gerhardt lehrte 1856*), daß, wenn ein Element mehrere, anderen Verbindungen gegenüber wechselseitiger Zersetzung fähige Oxyde bilde, in diesen für das als Radical betrachtete Element das nämliche Zeichen (=Gewicht) verschiedenen Mengen Wasserstoff äquivalent sei oder dasselbe Element verschiedene Aequivalente habe, dann aber jedem von diesen Aequivalenten besondere Eigenschaften entsprechen; solchen Elementen wie Metallen, welche mehrere basische oder mehrere saure Oxyde bilden können, auch dem Stickstoff und dem Phosphor seien offenbar mehrere Aequivalente zukommend.

Atomgruppen oder Atome, welche man als zu der Vertretung von mehreren Atomen Wasserstoff oder Aehnlichem befähigt ansah, waren auch, doch nicht durchweg, bereits als das Band aufgefaßt worden, durch welches sonst getrennt Existirendes in Zusammenhang gebracht sei; und auf gewisse elementare Atome, als von Anderem eine für die ersteren charakteristische Anzahl von Atomen oder Aequivalenten bindend, war hingewiesen worden. Williamson betrachtete 1851 (vgl. S. 773) solche Atomgruppen, welche (wie CO z. B., wenn die Zeichen die neueren Atomgewichte bedeuten) 2 Atomen Wasserstoff äquivalent seien, als befähigt, zwei Molecüle einer Substanz (Kalihydrat) durch Ersetzung von je 1 Atom Wasserstoff in jedem zu einer Verbindung (kohlensaurem Kali) zusammen zu halten. Nach dem, was Frankland 1852 (vgl. S. 775 f.) über die Tendenz gewisser Elemente ausgesprochen hatte, nach wenigen und bestimmten atomistischen Verhältnissen mit anderen Elementen oder Atomgruppen Verbindungen zu bilden, erschien Ein Atom eines jener Elemente als das eine gewisse Anzahl der damit vereinigten elementaren oder zusammengesetzten Atome Zusammenhaltende. Daß Dies in Dem, was Odling 1854 bezüglich der Constitution vieler Verbindungen darlegte, für solche Verbindungen, welche auf einen vervielfachten Wasser-Typus bezogen wurden, nicht mehr gewahrt war, hatte ich bereits (S. 780) zu erin-

*) Traité de chim. org., T. IV, p. 602.

nern; unter sich durch Nichts zusammengehalten standen, wie ein Anblick der S. 777 f. gegebenen Formeln erkennen läßt, einerseits eine gewisse Anzahl typischer Sauerstoffatome mit der doppelten Anzahl s. g. repräsentativer Werthe, andererseits mit der letzteren Anzahl solcher Werthe mehrwerthige und einwerthige Atome und Atomgruppen, manchmal auch nur mehrwerthige oder nur einwerthige. Die Vorstellung, nach welchem Verhältniß Ersetzung innerhalb eines vervielfachten Typus stattfinde, war da entschieden vorwaltend vor der, wie hier der Zusammenhalt des Ganzen bewirkt sei. Letzteres wurde damals aber wieder (vgl. S. 780 f.) von Williamson beachtet; es trat auch, als man dann zu der Erkenntniß mehrwerthiger Kohlenwasserstoffe gelangte, namentlich bei Wurtz (vgl. S. 784) 1855 sehr bestimmt hervor. Auch Wurtz hatte vorher dafür, in welcher Weise das Molecul einer Verbindung constituirt zu betrachten sei, wesentlich nur Dem Rechnung getragen, daß gleich viele Atome oder Atomgruppen, oder dann bei Unterscheibung verschiedener Valenzen derselben: daß gleich viele Verwandtschaftseinheiten (wie wir das von ihm als Basicität oder Atomicität Bezeichnete übersetzen dürfen) in dem in einem Typus einerseits (bei dem Wasser-Typus z. B. auf der Seite des typischen Sauerstoffs) und andererseits (auf der Seite des mit dem typischen Sauerstoff Vereinigten) Stehenden enthalten seien: so 1853 bei der Discussion bezüglich der Constitution der Amide, von welcher S. 790 die Rede gewesen war, so noch 1855 bei der S. 766 erwähnten Darlegung, daß die Gerhardt'schen Typen Wasser und Ammoniak als Vervielfachungen des einfachsten, des Wasserstoff-Typus aufzufassen seien. Gerhardt hatte für die neben dem Wasserstoff- oder Chlorwasserstoff-Typus, HH o. HCl, adoptirten Typen: den Wasser-Typus H^2O, den Ammoniak-Typus H^3N nicht hervorgehoben, daß dem von ihm 16mal so schwer als das Wasserstoffatom angenommenen Sauerstoffatom an sich die Befähigung zukomme, zwei, dem Stickstoffatom, drei Wasserstoffatome oder eine äquivalente Menge von Anderem zu binden; Dem, was zu jener Zeit, so wie Odling und wie

Wurtz in der eben angegebenen Weise, die Meisten unter den an der Ausbildung der Beziehung der verschiedenen Verbindungen auf gewisse Typen Betheiligten bei der Aufstellung typischer Formeln und bei der Beurtheilung der Zulässigkeit derselben in's Auge faßten, wurde auch genügt, wenn man das Sauerstoffatom 8mal so schwer als das Wasserstoffatom und es dann als 1 Atom Wasserstoff ersetzend annahm. Dies that, unter Beibehaltung der s. g. älteren Atomgewichte für den Sauerstoff, den Kohlenstoff u. a. auch Wurtz damals; in der 1855 gegebenen Darlegung, auf die soeben noch Bezug zu nehmen war, und in welcher er auch die Volumverhältnisse der als Typen gewählten Verbindungen und der in ihnen enthaltenen Elemente für den gasförmigen Zustand besprach, bezeichnete übrigens auch er, von Odling's Vorschlag (vgl. S. 777) Gebrauch machend, das mit 2 Vol. Wasserstoff sich zu Wasserstoff vereinigende Sauerstoffvolum, bez.-w. die darin befindliche Menge Sauerstoff mit O'' und das mit 3 Vol. Wasserstoff sich zu Ammoniak vereinigende Stickstoffvolum, bez.-w. die darin enthaltene Menge Stickstoff mit N''' unter Betonung, daß man das Ammoniak von dem dreifach condensirten Wasserstoff H^3H^3 bei Annahme, daß 3 Aeq. Wasserstoff durch das dreibasische Radical Stickstoff N''' ersetzt werden, ableiten könne.

Ein weiteres Vorschreiten in der Erkenntniß, wie die Molecüle von Substanzen durch Ausgleichung der den darin enthaltenen Atomen zustehenden Verwandtschaftseinheiten zusammengehalten seien, — ein weiteres Vorschreiten in der Richtung, welche nach dem eben noch einmal Dargelegten angebahnt war, beruhte wesentlich auf der Anerkennung richtigerer Bestimmungen für die Atomgewichte gewisser Elemente und auf der Untersuchung, in welchen Beziehungen die Valenz einer Atomgruppe: wie viele Verwandtschaftseinheiten der letzteren zukommen, zu den sie zusammensetzenden elementaren Atomen stehe. Für das Eine und für das Andere waren bis zu 1857 noch nicht die nachher als festzuhaltende beurtheilten Gesichtspunkte gewonnen oder so, wie man nachher als nothwendig befand, aufgefaßt.

Ich hatte S. 731 f. zuletzt zu besprechen, daß noch in den ersten Jahren nach der Mitte unseres Jahrhunderts die weitaus größere Mehrzahl der Chemiker die von Gerhardt vorgeschlagenen, von Laurent adoptirten Abänderungen in den für gewisse Elemente, namentlich den Kohlenstoff und den Sauerstoff anzunehmenden Atomgewichten nicht anerkannte, im Vergleiche zu den Atomgewichten der Metalle, wie diese Berzelius in Beziehung auf das des Sauerstoffs = 8 bestimmt hatte, das des Kohlenstoffs = 6 annahm, und 1 für Wasserstoff, 35,5 für Chlor, 14 für Stickstoff entweder als geradezu das Atomgewicht des betreffenden Elementes oder doch als die kleinste Menge desselben ansah, welche in der Regel in ein kleinstes Theilchen einer es enthaltenden Verbindung eingehe. Ich gebe hier keine Aufzählung, wie die meisten Chemiker bis 1856 und viele auch noch nachher zur Angabe der Moleculargewichte und der Zusammensetzung von Verbindungen die Formeln unter Benutzung dieser Atomgewichte für die Elemente schrieben, ganz wenige sich der von Gerhardt und Laurent als richtig betrachteten Atomgewichte bedienten, Einer oder der Andere auch wohl um 1855 die Mitte einhielt: C = 12 und O = 8 für H = 1 setzte. Im Allgemeinen beurtheilte man es als ziemlich gleichgültig, wie in dieser Beziehung die Formeln geschrieben seien, und einen Vortheil sah man darin, O = 8 für Cl = 35,5 und H = 1 anzunehmen, weil dann die chemischen Zeichen für die Elemente zugleich die Aequivalenzverhältnisse zwischen denselben angeben. Wohl hatten Einzelne: so 1854 Kekulé*) und Williamson**) hervorgehoben, daß es nicht einerlei sei, ob man die eine oder die andere Art der Formulirung in Anwendung bringe, sondern daß die, mit Zugrundelegung der Gerhardt'schen Atomgewichte geschriebenen Formeln — für Wasser z. B. H^2O — etwas Thatsächliches aussagen, was durch die unter Benutzung der älteren Atomgewichte geschriebenen Formeln — für Wasser H^2O^2 —

*) In einer Mittheilung über eine neue Reihe schwefelhaltiger organischer Säuren; Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. XC, S. 309.

**) In der S. 780 erwähnten Abhandlung.

nicht ausgedrückt ist: daß die in einem kleinsten Theilchen Wasser enthaltene Menge Sauerstoff nicht theilweise durch Anderes ersetzt werden kann. Aber Kekulé selbst bediente sich dann (noch 1857) auch wieder der älteren Atomgewichte zur Angabe, wie die kleinsten Theilchen von Verbindungen zusammengesetzt seien. Selbst Gerhardt war 1856*) der Ansicht, für die Vergleichung verschiedener Verbindungen komme, ob man die richtig ermittelten Moleculargewichte derselben durch Formeln von einer oder der anderen Schreibart ausdrücke, im Grunde auf Eins heraus, aber die seiner Notation entsprechenden Formeln haben den Vortheil größerer Einfachheit.

Einen entschiedenen Antheil daran, wie so Viele damals das durch die neuere Typentheorie Gebotene — auch bei Berücksichtigung des Werthes, mit welchem ein gewisses Element an die Stelle von typischen Atomen zu treten vermöge — unter Beibehaltung der älteren Atomgewichte für Sauerstoff u. a. annehmen zu können glaubten, hatte die Ansicht, für eine Gruppe gleichartiger Atome sei dieser Werth einfachst die Summe der den einzelnen Atomen zukommenden Werthe; daß für den Zusammenhalt der Gruppe Seitens der darin stehenden Atome selbst solche Werthe zu Wirksamkeit gebracht und ausgeglichen werden müssen, wurde zunächst nicht beachtet. Wo z. B. in den von Odling 1854 (vgl. S. 777 f.) gegebenen typischen Formeln mehrere gleichartige, einfache oder zusammengesetzte Atome figurirten, wurden sie als mit der Summe der s. g. repräsentativen Werthe wirkend betrachtet, die hier den einzelnen Atomen beigelegt wurden (am eben angeführten Orte wurde besprochen, daß und wie allerdings dieser Werth als ein für dasselbe Atom in verschiedenen Verbindungen wechselnder angenommen wurde). Als Wurtz 1855 (in der S. 766 citirten Abhandlung) den Typus Wasser von dem verdoppelten Wasserstoff-Typus, H^2H^2, ableitete, dachte er sich in diesen zwei Sauerstoffatome (O=8 für H=1) eingehend, zusammen so viel Wasserstoff ersetzend

*) Traité de chim. org., T. IV, p. 583.

als Dies Ein Sauerstoffatom nach Gerhardt's Annahme des Gewichtes desselben (O=16) thun würde; und als er hier ein Stickstoffatom als H^3 in dem verdreifachten Wasserstoff-Typus, H^3H^3, zur Bildung des Ammoniak-Typus ersetzend annahm, meinte er, es lasse sich diese Eigenschaft des Stickstoffatoms, als ein dreibasisches Radical (vgl. S. 807) zu wirken, durch die Voraussetzung erklären, daß es selbst aus drei (einbasischen) Atomen in unzertrennbarer Weise zusammengesetzt sei. Der einfache Typus Wasser erschien damals Wurtz und vielen Anderen als ganz genügend ausdrückbar durch die Formel $H^2 | O^2$ (wo O=8); danach, was das Ganze zusammenhalte, wurde hier eben so wenig gefragt wie 1854 bei Odling (vgl. S. 777 f. und 805 f.), wie 1854 und selbst noch 1856 bei Gerhardt, als Dieser (vgl. S. 783 f.) das Glycerin und die Derivate desselben auf den verdoppelten Wasser-Typus $\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\} \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}$ (wo O=8) oder $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\} O^2$ (wo O=16) in der Art bezog, daß hier die vier typischen Wasserstoffatome durch einwerthige Atomgruppen ersetzbar seien.

Die Auffassung, daß mehrere gleichartige kleinste Theilchen mit der Summe der Wirkungswerthe wirken, welche den einzelnen Theilchen zustehen, war übrigens auch mit dem für zusammengesetzte Körper Angenommenen ganz in Uebereinstimmung. Ein kleinstes Theilchen von der Zusammensetzung C^2NO (C=6, N=14, O=8 für H=1) war als der einbasischen Cyansäure für den s. g. wasserfreien Zustand derselben zukommend betrachtet, zwei eben solche kleinste Theilchen als Eines der zweibasischen Knallsäure, drei eben solche kleinste Theilchen als Eines der dreibasischen Cyanursäure bildend; mit jedem Atom Cyansäure, so sagte Liebig 1838 in der S. 594 ff. besprochenen Abhandlung, welches als eingehend in das Radical der Knallsäure und der Cyanursäure betrachtet werden kann, wächst die Sättigungscapacität in gleichem Grade. — Andererseits war, wie bei der Berichterstattung über die bezüglich der s. g. gepaarten Verbindungen (vgl. S. 613) aufgestellten Ansichten dargelegt wurde, die Vorstellung auch eine von bedeutenderen Che-

mikern vertretene, daß ein Körper mit deutlich ausgesprochener Wirkungsweise, eine Säure z. B., seinen Wirkungswerth noch nach der Vereinigung mit Anderem behalten könne und nicht so, wie in vielen anderen Fällen und namentlich bei der Salzbildung neutralisirt werde. Aber Fälle lagen auch vor — gerade bezüglich der von Gerhardt als gepaarte bezeichneten Verbindungen (vgl. S. 620 u. 712) —, wo die in eine Verbindung eingegangene Menge eines solchen Körpers — der Salpetersäure oder der Schwefelsäure z. B. — nicht mehr ihren ursprünglichen Wirkungswerth äußert, selbst dann nicht, wenn der Gedanke an eine mehr oder weniger vollständige Neutralisation durch das damit Vereinigte nach der Natur des letzteren — daß es eine sich gar nicht wie eine Base verhaltende organische Substanz oder gar selbst eine Säure ist — ausgeschlossen bleibt. Da nahm man wohl an, daß aus jenem Körper ein Rest substituirend, und dann nicht mehr mit der Wirkungsweise des ersteren begabt, in die organische Substanz eingetreten sei und nur das nicht so zum Reste Gewordene noch wirke, neben der damit vereinigten Substanz, falls dieser auch solche Wirkungsweise zukomme, oder man half sich mit einer anderen Annahme; es würde zu weit führen, an einem speciellen Fall, für die aus 2 Aeq. Schwefelsäure und 1 Aeq. Benzoësäure unter Elimination von Wasser entstehende zweibasische Sulfobenzoësäure $C^{14}H^{4}S^{2}O^{8}$ (als s. g. wasserfreie Säure mit der älteren Bedeutung der Zeichen geschrieben) z. B. zu erörtern, wie man sie vor der Zeit, wo die typische Beziehung derselben aufkam (vgl. S. 798), als constituirt betrachten konnte und betrachtete: ob von den zwei Aeq. Schwefelsäure Eins einen substituirenden Rest abgebe und das andere zusammen mit der substituirten Benzoësäure die neue zweibasische Säure bilde, oder ob man in dieser 2 Aeq. Schwefelsäure mit einem indifferent gewordenen organischen Paarling vereinigt habe, oder ob man sie als aus zwei einbasischen Gruppen: $S^{2}O^{5}$ und $C^{14}H^{4}O^{3}$ zusammengefügt oder wie sonst man sie anzusehen habe. Auf die hier zuletzt erwähnte Vorstellung nahm Dumas Bezug in einer 1842 gemeinsam mit Piria ver-

öffentlichten Abhandlung *), welche namentlich die Constitution einiger mehrbasischen organischen Säuren und der Verbindungen derselben zum Gegenstand hatte; hier wurde die zweibasische Weinsäure $C^8H^2O^{10}$, wie dieselbe als s. g. wasserfreie in dem getrockneten Brechweinstein anzunehmen wäre (vgl. S. 593), aufgefaßt als bestehend aus zwei einbasischen Gruppen: Oxalsäure (einbasisch formulirt) C^2O^3 und s. g. Oxalessigsäure $C^4H^2(C^2O^2)O^3$: wasserfreie Essigsäure, in welcher 1 At. Wasserstoff durch das Oxalsäureradical ersetzt wäre, und die dreibasische Citronsäure $C^{12}H^5O^{11}$ als bestehend aus drei einbasischen Gruppen: Oxalsäure C^2O^3, Essigsäure $C^4H^3O^3$ und Oxalessigsäure $C^4H^2(C^2O^2)O^3$. Wir haben hier nicht darauf einzugehen, wie solche Deutungen der Constitution der genannten Säuren für das Verhalten der letzteren Erklärungen abgeben sollten; wir haben nur zu constatiren, wie es damals, bei solchem Vorbringen der Lehre von den s. g. conjugirten Säuren, als etwas fast Selbstverständliches betrachtet wurde, daß in einer Verbindung von mehreren einfacher zusammengesetzten, chemisch ähnlich wirkenden Substanzen diese noch mit dem Wirkungswerthe, den sie für sich haben, enthalten seien.

Aber immerhin behielten nicht **alle** die einfacher zusammengesetzten Substanzen: die als einbasisch genommenen Säuren z. B., von welchen man ausgehen mußte um sich die Bildung einer derartigen complicirter zusammengesetzten Substanz: einer gepaarten oder einer mehrbasischen Säure zu denken, in der letzteren den jeder für sich zustehenden Wirkungswerth: das Sättigungsvermögen gegenüber Basen. Diesen Wirkungswerth verlor unter den kleinsten Theilchen der ersteren Substanzen jedes, das ein substituirendes Radical oder einen ersetzenden Rest in ein anderes kleinstes Theilchen eingehen ließ oder zu einem indifferenten Paarling wurde oder wie sonst Das, was als thatsächlich statthabend erkannt war, Deutung fand. Für dieses

*) Annales de chim. et de phys., 3. série, T. V, p. 353; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. XLIV, S. 66.

thatsächlich Statthabende, auch ohne Zuziehung eines theoretisirenden Ausdrucks, suchte man etwas Gesetzmäßiges zu erkennen: um wie viel die Basicität oder die Sättigungscapacität einer s. g. gepaarten Verbindung kleiner sei als die Summe der Basicitäten der Körper, welche jene Verbindung entstehen lassen. Was in solcher Richtung aus Gerhardt's Anschauungen seit 1839 hervorging und 1845 bestimmter angegeben wurde, was Strecker 1848 zu begründen suchte, was sich sonst noch auf die Formulirung des s. g. Basicitätsgesetzes bezog: gerne würde ich alle diese Resultate der Uebung in der Betrachtung hier darlegen, in welchen Verhältnissen die Wirkungswerthe einfacherer Substanzen und die der aus ihnen sich bildenden Verbindungen stehen. In der Anführung von Einzelheiten muß ich mich jedoch jetzt möglichst beschränken, wenn sie nicht für die Erläuterung der Ausbildung einer noch besonders wichtigen Lehre erforderlich ist, und das Eingehen auf Einzelheiten wäre nothwendig, während ein directer Zusammenhang jener Resultate mit der Gewinnung der jetzt ins Auge zu fassenden Erkenntniß nicht statt hatte: wie innerhalb eines Molecules auch einer complicirteren Verbindung der Zusammenhalt der darin befindlichen Atome zu denken sei, wie man darin zuerst angenommene zusammengesetztere Atomgruppen in einfachere aufzulösen und schließlich bis auf die elementaren Atome unter Beilegung der berichtigten relativen Gewichte an sie zurückzugehen habe.

Als Typen hatte man für die verschiedenen Verbindungen bis zu 1857 gewisse Weisen der Zusammensetzung, wie diese sei oder wie sie sich denken lasse, angenommen, welche hervorgehen aus Einem oder mehreren kleinsten Theilchen einfacherer Verbindungen bei Vertretung von darin Enthaltenem durch Anderes: Unzerlegbares oder selbst schon Zusammengesetztes. Typen solcher Art, repräsentirt durch die Molecüle einfachst zusammengesetzter Körper und nach diesen benannt, waren die von Gerhardt zu allgemeinerer Beachtung gebrachten; Typen solcher Art waren auch Frankland's s. g. Molecular-Typen (vgl.

S. 775). Vermannigfaltigt worden war die Beziehung von Verbindungen auf die ersteren Typen durch die Benutzung der vervielfachten Typen und war sie es 1857 durch die Einführung der gemischten Typen und durch die Aufstellung des Kohlenwasserstoff-Typus. Die Zahl der einfacheren Verbindungen, welche so wie die bis dahin als typische in Anwendung genommenen zur Ableitung complicirterer Verbindungen, unter Voraussetzung einer Vertretung in den ersteren enthaltener Atome oder Theile durch Anderes, dienen konnten, war nicht erschöpft. Einen neuen Gesichtspunkt, von welchem aus sich bis dahin nicht wahrgenommene Beziehungen zwischen verschiedenen Verbindungen ergaben und anders noch als bisher erkennen ließ, wo zwischen den bereits bekannten noch Lücken seien und wie diese sich ausfüllen mögen, eröffnete sich Kolbe, als Dieser — zu derselben Zeit, in welcher Kekulé auf die Zurückführbarkeit gewisser kohlenstoffhaltiger Substanzen auf den Kohlenwasserstoff-Typus kam — die Ableitung solcher Substanzen von der Kohlensäure versuchte.

Dieser Versuch lehnte an Frankland's Darlegung an, daß den Atomen gewisser Elemente die Tendenz zukomme, sich mit bestimmten Anzahlen von Atomen oder Aequivalenten anderer, einfacher oder zusammengesetzter Körper ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter der letzteren zu vereinigen. Es wurde S. 774 besprochen, daß Frankland damit von der, vorher auch von ihm getheilten Annahme s. g. gepaarter Radicale abging, wie dieselbe namentlich durch Kolbe Vertretung und Ausbildung gefunden hatte. Gegen die von Frankland 1852 gebrachte Vorstellungsweise sprach sich auch Kolbe 1854 in dem Beginne der Veröffentlichung seines Lehrbuches der organischen Chemie aus, wenn gleich er da nicht bezweifelte, daß in dem von Frankland Hervorgehobenen eine Gesetzmäßigkeit obwalte; aber einige Jahre später konnte er sich mit jener, wie er selbst sagte zuerst nicht ganz richtig aufgefaßten Vorstellungsweise in gewissem Sinne einverstanden erklären. In einer, frühe Jahr 1857 veröffentlichten Abhandlung über die rationelle

Zusammensetzung der fetten und aromatischen Säuren, Aldehyde, Acetone u. s. w., und ihre Beziehungen zur Kohlensäure*) legte Kolbe als seine und Frankland's Ansicht dar, daß in den Oxyden (und entsprechend in anderen einfacheren Verbindungen) der Metalle einzelne, mitunter auch alle Sauerstoffatome durch eben so viele Atome eines positiven Elementes (Wasserstoff) oder Radicals (Methyl z. B.), vielleicht auch durch sauerstoffhaltige Säureradicale ersetzt werden können, und daß in Folge solcher Substitution neue conjugirte Verbindungen entstehen, welche Oxyde selbstständiger conjugirter Radicale (metallhaltiger wie des Kakodyls z. B.) oder, wenn aller Sauerstoff substituirt sei, bald die Radicale selbst, bald Hydrüre, Methylüre u. s. w. von solchen seien. Stets nehmen die positiven Eigenschaften eines Elementes, welches sich mit einem positiven Element oder Radical in dieser Art verbinde, erheblich zu, und ebenso nehme die Sättigungscapacität der mehrere Sauerstoffatome enthaltenden Oxyde, wenn sie Basen seien den Säuren und wenn sie Säuren seien den Basen gegenüber, ab; die dreibasische Arsensäure $3HO, AsO^5$ (als Hydrat mit den s. g. älteren Atomgewichtszeichen geschrieben) werde durch Austausch von zwei Sauerstoffatomen gegen zwei Atome Methyl zu der einbasischen Kakodylsäure $HO, (C^2H^3)^2AsO^3$, und in ähnlicher Weise werde die dreibasische Phosphorsäure $3HO, PO^5$ bei dem Eintreten von 1 bez.-w. 2 At. Wasserstoff an die Stelle von eben so vielen Sauerstoffatomen zu der zweibasischen phosphorigen Säure $2HO, HPO^4$ bez.-w. der einbasischen unterphosphorigen Säure HO, H^2PO^3. Solche Betrachtungen leiteten, wie Kolbe da weiter entwickelte, auf den Gedanken, daß in ähnlicher Weise auch in der Kohlensäure einzelne Sauerstoffatome durch Wasserstoff und Alkoholradicale möchten substituirt werden können**). Von der Kohlen-

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. CI, S. 257.

**) Kolbe hatte diesem Gedanken schon vorher, in dem im Anfange des Jahres 1856 veröffentlichten Artikel „Radicale" des Handwörterbuchs der Chemie (Bd. VI, S. 807) Ausdruck gegeben, wo er die Essigsäure als Methylkohlensäure $HO, (C^2H^3)C^2, O^3$ hinstellte, sie als in einer ganz

säure, als zweibasische Säure für den hypothetischen Hydratzustand 2HO, C^2O^4 formulirt, wurden nun als durch den Eintritt von 1 At. eines Kohlenwasserstoffs (Methyl, Phenyl o. a.) an die Stelle von 1 At. Sauerstoff in der wasserfreien Säure entstehend die einbasischen s. g. fetten und aromatischen Säuren (Essigsäure, Benzoësäure u. a.), als durch den Eintritt von 1 At. eines Kohlenwasserstoffs und 1 At. Wasserstoff bez.=w. von 2 At. Kohlenwasserstoff an die Stelle von 2 At. Sauerstoff in der wasserfreien Säure entstehend die entsprechenden Aldehyde bez.=w. Acetone abgeleitet. Ein Grundgedanke der früheren Anschauung Kolbe's bezüglich der Constitution dahin gehöriger Verbindungen (vgl. S. 711) war jetzt noch gewahrt: daß in jenen Säuren ein Kohlenwasserstoff, daß in der Essigsäure z. B. Methyl als ein näherer Bestandtheil stehe, aber in anderer Weise als früher wurde jetzt angenommen, wie dieser nähere Bestandtheil in der Säure enthalten sei. — Wie Kolbe später*) diese Ansichten — sie so erweiternd, daß er die organischen Körper durchweg als Abkömmlinge unorganischer Verbindungen und als aus diesen, zum Theil direct, durch einfache Substitutionsprocesse entstanden betrachtete, und an die von Liebig bereits 1846 gegebenen Vorstellungen über die mögliche Bildung verschiedener organischer Substanzen aus Kohlensäure durch Vertretung in ihr (der durch CO^2 oder ein Multiplum davon ausgedrückten Menge) enthaltenen Sauerstoffs durch Wasserstoff erinnernd — noch mehr ausbildete, nun**) auch die (in der so eben bespro-

ähnlichen Beziehung zu der Kohlensäure stehend betrachtend wie das Methylzinnoxyd (C^2H^3)SnO zum Zinnoxyd SnO^2, und auch auf die Ableitbarkeit des Acetons von der Kohlensäure durch die Vorstellung, in ersterem seien 2 At. Sauerstoff der letzteren durch Methyl ersetzt, hinwies. Aehnliche Ansichten wurden dann (Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. C, S. 105) auch als von Piria bereits erfaßt bekannt.

*) In der 1860 (Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. CXIII, S. 293) veröffentlichten Abhandlung über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen.

**) wie schon 1857 in der damals erschienenen 6. und 7. Lieferung (S. 567 ff.) des I. Bandes seines Lehrbuchs der organischen Chemie.

chenen Abhandlung schon angekündigte) Ableitung der einatomigen Alkohole von der Kohlensäure unter Hervorhebung der Möglichkeit später nachgewiesener Metamerien und die der zugehörigen Kohlenwasserstoffe (des Sumpfgases und seiner Homologen z. B.) von derselben Stammverbindung zeigte, mehrbasische Säuren unter Annahme mehrwerthiger Radicale in ihnen aus Vervielfachungen der Kohlensäure, gewisse organische Substanzen in ähnlicher Weise, wie hier eine Anzahl bestimmter bezeichneter von der Kohlensäure, von dem Kohlenoxyd ableitete, und wie er nach den verschiedensten Richtungen auf entsprechende Grundlagen hin der Beziehung organischer Substanzen auf unorganische oder diesen letzteren zugezählte Ausdehnung gab und was aus diesen Vergleichungen und Betrachtungen hervorging, — hierauf irgend näher einzugehen würde die Grenze der Zeit überschreiten lassen, über welche zu berichten ich mich hier beschränken muß.

Wie in den Typen, welche von Gerhardt zuerst als ausreichend betrachtet worden waren und die dann Vervielfachung im eigentlichsten Sinne des Wortes gefunden hatten (vgl. S. 761 ff.), dem Wasserstoff, dem Chlor, dem Sauerstoff oder dem Stickstoff, wie in Frankland's Molecular-Typen (vgl. S. 775) gewissen Elementen und namentlich Metallen damit nach bestimmtem atomistischem Verhältniß Vereinigtes gegenübergestellt worden war: so war in der Zeit, deren Betrachtung wir uns jetzt wieder zuzuwenden haben — in dem Anfange des Jahres 1857 — auch dem Kohlenstoff damit nach bestimmtem atomistischem Verhältniß Vereinigtes gegenübergestellt. Es war Dieses geschehen in Kekulé's Zusammenfassung des Sumpfgases C^2H^4 ($C = 6$ für $H = 1$) mit mehreren anderen, von der ersteren durch Eintreten von Anderem an die Stelle von Wasserstoff nach dem Verhältnisse der Aequivalentgewichte ableitbaren Verbindungen zu Einem Typus (vgl. S. 802); es war geschehen in Kolbe's Ableitung verschiedenartigster Verbindungen von der Kohlensäure C^2O^4 ($C = 6$ und $O = 8$ für $H = 1$) unter Annahme, daß in dieser mehr oder weniger des darin enthaltenen Sauerstoffs durch Anderes im Verhältniß der

Aequivalentgewichte ersetzt sein könne (vgl. S. 815 f.). Mit $C^2=12$ Gew.-Th. Kohlenstoff waren nach jeder dieser beiden Betrachtungsweisen 4 Aequivalente von Anderem verbunden zu einer für sich bestehenden oder — in Kolbe's Auffassung — zu einer je nach der Zahl und Art der an die Stelle von Sauerstoff in die Kohlensäure eingetretenen Atome oder Atomgruppen noch der Vereinigung mit Anderem (Wasser oder Base) fähigen einfacheren Verbindung. Daß hier mit $C^2=12$ Gew.-Th. Kohlenstoff 4 Aequivalente von Anderem zusammengefügt seien oder doch als damit zusammengefügt gedacht werden können, wurde wie etwas Thatsächliches hingestellt, nicht als etwas der Natur des Kohlenstoffs nach Nothwendiges. Jene relative Menge Kohlenstoff, auf welche die Anzahl zugetretener Aequivalente von Anderem bezogen wurde, war von den beiden genannten Chemikern damals als zwei Kohlenstoffatomen entsprechend genommen.

Nach welchem atomistischem oder Aequivalent-Verhältniß Verbindungen einzugehen das einzelne Kohlenstoffatom Tendenz habe, war da noch nicht berührt. Für einige andere elementare Atome waren in Beziehung hierauf Ansichten ausgesprochen. Daß dem Wasserstoffatom immer derselbe, zur Messung der, anderen Atomen zukommenden Ersetzungswerthe dienende Verbindungswerth, daß dem Chloratom ein eben so großer, dem Sauerstoffatom ein doppelt so großer beigelegt wurde (als ein zweibasisches bezeichnete dieses Kekulé 1854 in der S. 808 erwähnten Abhandlung), wurde bereits öfters, zuletzt S. 804 erinnert. Aber einmal mehr hatte ich da hervorzuheben, daß die Idee, dem nämlichen elementaren Atom könne in verschiedenen Verbindungen ein wechselnder Verbindungs- oder Ersetzungswerth zukommen, damals das Uebergewicht hatte über die Vorstellung, ein und demselben elementaren Atom eigne ein constanter derartiger Werth. Dem entsprach auch, wie zu dem bereits Angeführten noch verschiedene Annahmen bezüglich des Werthes eines -ewissen elementaren Atomes bei demselben Chemiker, bei ver-iedenen Chemikern kamen. Für das Phosphoratom z. B. hatte

Frankland 1852 (in der S. 774 citirten Abhandlung) hervorgehoben, daß es mit 3 und mit 5 Aeq. von Anderem Verbindungen eingehe; von Odling (in den Betrachtungen, auf welche namentlich S. 765 f. u. 777 f. Bezug zu nehmen war) wurde es 1854 nur als 3 Atome Wasserstoff in einem Typus ersetzend (oder zu den Substanzen gehörend, die, wie sich Odling da auch ausdrückte, dreibasische Tendenz haben) angeführt; von Gerhardt 1856, welcher die Atome und Atomgruppen je nach ihrem Ersetzungswerth als ein-, zwei- u. s. w. atomige Radicale bezeichnete *), wurde es in gewissen Verbindungen als ein einatomiges, in anderen als ein dreiatomiges Radical hingestellt und war es auch, um der Analogie gewisser Phosphor- mit Arsen- und Stickstoffverbindungen willen, in noch anderen als ein fünfatomiges Radical anzusprechen **). Den Stickstoff, dessen Atom als 3 Atome oder Aeq. Wasserstoff oder Vertreter desselben mit sich vereinigend bei der Erkenntniß des Ammoniak-Typus in's Auge gefaßt worden war, hatte Frankland 1852 unter den Elementen genannt, deren Affinitäten am Besten Genüge geleistet werde, wenn 1 Atom derselben sich mit 3 oder 5 Aeq. von Anderem verbinde; daß das Stickstoffatom ein dreibasisches Radical sei, hatte dann wieder, 1855 (vgl. S. 807) Wurtz betont; 1856 betrachtete Gerhardt ***) dieses Atom bald als drei-, bald als fünfatomig in Verbindungen enthalten. Es ist unnöthig, noch weitere Beispiele beizubringen, oder die bereits früher und hier gegebenen durch Hinweis auf die Ansichten noch anderer Chemiker zu vervollständigen, um zu verdeutlichen, wie sich der Glaube an den Wechsel der Valenz des nämlichen elementaren Atomes noch erhielt, wenn auch für einzelne Elemente bei Allen, für eines oder das andere unter den übrigen bei diesem oder jenem Chemiker nur von Einer Valenz des betreffenden Atomes die Rede war.

---

*) Traité de chim. org., T. IV, p. 582 u. 600.

**) Daselbst, p. 606 und 607 s., 620 ss., 789.

***) Daselbst, p. 595 u. 602.

Damit stand auch in Uebereinstimmung — und um Dessen willen bin ich auf diesen Gegenstand hier noch einmal zurückgekommen —, daß auch für die nämliche Atomgruppe ein Wechsel ihrer Valenz als etwas Mögliches, in einzelnen Fällen als etwas bestimmt Statthabendes anerkannt wurde. Einige solcher Atomgruppen — die in dem Weingeist und seinen Homologen, die in den einbasischen und in mehreren zweibasischen Säuren anzunehmenden Radicale, die Ammonium- und die Nitrogruppe u. a. — wurden zwar immer als mit derselben Valenz wirkend, dieselbe Anzahl von Wasserstoffatomen in den Typen ersetzend angenommen. Aber Das war nicht durchweg der Fall, und auch nicht auf solche Voraussetzungen eines Wechsels der Valenz der nämlichen Atomgruppe beschränkt, wie die, auf welche ich zuletzt S. 804 hinzuweisen hatte; weiteren und noch zwingenderen Grund gaben andere Verbindungen als diejenigen, um deren Ableitung von Typen es sich da handelte, ab. Ein Radical Allyl C^6H^5 wurde in den nach ihm benannten Verbindungen nach der besseren Erkenntniß derselben (vgl. S. 691) angenommen, welches wie jene Alkoholradicale als einwerthig zu betrachten war; und dieselbe Atomgruppe war es, die Wurtz bei der Deutung der Constitution des Glycerins und der Derivate dieser Substanz (vgl. S. 784) als eine dreiwerthige hinstellte.

Man sollte kaum glauben, daß man bei dem Vorherrschen solcher Ansichten bezüglich der Valenz von elementaren Atomen und von Atomgruppen doch versuchte, zu erklären, wie die Valenz der letzteren durch die der in ihnen enthaltenen elementaren Atome bedingt sei. Es wurde jedoch Dies verhältnißmäßig frühe versucht, wenn auch zunächst in Beschränkung auf einzelne Fälle und geraume Zeit hindurch noch nicht mit dem Erfolg, welchen jetzt erzielt zu haben man mit Recht hoch anschlägt. Das ging nicht rasch; wir dürfen nicht vergessen, daß jetzt in dieser Beziehung uns Geläufiges noch 1859 Unverständliches war, wie denn z. B. Kekulé damals bei dem Beginn der Veröffentlichung seines Lehrbuchs der organischen Chemie (Bd. I, S. 171) gerade das eben Angeführte: daß dieselbe Atomgruppe in dem

Allylalkohol einbasisch und in dem Glycerin dreibasisch enthalten sei, als Etwas hervorhob, von Dem eine bestimmte Rechenschaft zu geben man nicht im Stande sei.

Schon in Frankland's Beziehung verschiedener Verbindungen und namentlich der von metallhaltigen Radicalen auf s. g. Molecular-Typen (1852; vgl. S. 774 f.) war Etwas darüber enthalten, mit wie vielen Aequivalenten von Andersartigem sich höchstens ein Atom eines solchen Radicals vereinigen könne: mit so vielen Aeq. Sauerstoff z. B., daß eine der höchsten Oxydationsstufe des betreffenden Metalles als Molecular-Typus entsprechende Verbindung entstehe. — In der dann vorzugsweise zur Geltung gekommenen, gewöhnlich nach Gerhardt benannten Typenlehre trat zunächst die Betrachtung, wie der Ersetzungswerth einer Atomgruppe durch die in ihr enthaltenen elementaren Atome bedingt sei, zurück; der Ersetzungswerth von Atomgruppen wurde einfach so angenommen, wie es für die Beziehung der sie enthaltenden Substanzen auf Typen als nöthig erschien. Wo, wie z. B. von H. L. Buff 1856 (in der S. 785 unten erwähnten Abhandlung), auch für complicirter zusammengesetzte Substanzen die Zurückführung der in ihnen enthaltenen Atomgruppen auf einfachst zusammengesetzte und auf elementare Atome, die Ableitung vieler Verbindungen aus einfachsten Kohlenwasserstoffen: CH ($C = 12$ für $H = 1$), CH^2, CH^3, CH^4 durch die Vorstellung angestrebt wurde, darin könne Vertretung von Wasserstoff durch CH^3, in dem so Entstehenden wieder solche Vertretung, dann auch Ersetzung von je 2 At. Wasserstoff durch 1 At. Sauerstoff ($O = 16$) u. s. w. stattfinden, — da geschah Dies, wenn auch die so construirten Formeln den Gedanken, daß alles in dem Molecul einer derartigen Substanz Enthaltene durch Verkettung zusammengehalten sei, nicht verkennen lassen, doch ohne Weiterförderung des über den Ersetzungs- oder Verbindungswerth von elementaren Atomen bereits Ausgesprochenen und namentlich ohne Erfassung, daß auch dem Kohlenstoffatom ein derartiger Werth in charakteristischer Weise zukomme ($C = 12$ wurde als mit 1, 2, 3 o. 4 At. Wasserstoff sich verbindend gedacht). Daß Viele eine

Gruppe gleichartiger elementarer Atome als mit der Summe der Wirkungswerthe der letzteren ausgestattet betrachteten, wurde vorhin (S. 809 f.) erörtert, und dafür, wie man eine Atomgruppe als möglicherweise mit der Summe der Wirkungswerthe in ihr enthaltener, selbst schon zusammengesetzter Theile wirkend ansah, mag Wurtz' Aeußerung, auf was vielleicht die Trivalenz der in dem Glycerin stehenden Gruppe C^6H^5 ($C = 6$ für $H = 1$) beruhe (1855; vgl. S. 784), als Beispiel angeführt werden. — Einen Ansatz dazu, den Werth einer Atomgruppe als durch das Vorhandensein oder das Fehlen gewisser elementarer Atome in ihr beeinflußt zu beurtheilen, machte damals, 1855, gerade bei der Hinstellung dieser Atomgruppe C^6H^5 als einer dreiwerthigen, Wurtz: da das Radical Propyl C^6H^7 in dem Propylalkohol 1 Aeq. Wasserstoff des Wasser-Typus ersetze, so begreife sich, daß die Atomgruppe $C^6H^7 - H^2 = C^6H^5$ 3 Aeq. Wasserstoff ersetzen könne. In Verfolgung eines damit übereinstimmenden Gedankenganges kam Gerhardt 1856 *) bei der Erörterung, daß man in dem nämlichen Körper bei Formulirung desselben nach verschiedenen Typen verschiedene Radicale annehmen könne (vgl. S. 796) unter Beilegung verschiedener (auf Wasserstoff in den Typen bezogener) Ersetzungswerthe an die letzteren, zu der Regel: jedes einem Radical zugefügte Aequivalent Wasserstoff lasse den Werth des neuen um eben so viel kleiner sein, und jedes von einem Radical weggenommene den Werth des übrigbleibenden um ebenso viel größer. Jetzt wurde auch von Gerhardt sonst noch in Betracht gezogen, daß der Ersetzungswerth gewisser Gruppen verschiedenartiger Atome gleich sei der Differenz zwischen den Ersetzungswerthen eines Atomes Einer Art einerseits und der damit zusammenstehenden Atome andererseits: $N = 14$ als mit 5 und $O = 16$ als mit 2 At. $H = 1$ äquivalent angenommen ergebe sich NO als mit $5 - 2 = 3H$, NO^2 als mit $5 - 4 = 1H$ äquivalent. Für s. g. conjugirte, d. i. als aus selbst schon als Radicale (Wasserstoff in Typen ersetzend)

*) Traité de chim. org., T. IV, p. 601 ss.

functionirenden Atomen oder Atomgruppen gebildet anzusehende Radicale gelte, wenn sie als durch Zusammentreten solcher einfacherer Radicale entstanden gedacht werden, die aus der ersteren Regel unmittelbar folgende, daß der Ersetzungswerth eines solchen conjugirten Radicals gleich sei der Differenz der Ersetzungswerthe dieser seiner Theile: der des Kakodyls $As(CH^3)^2$, wo $As = 75$ mit 3 H und $CH^3 = 15$ mit 1 H äquivalent sei, $= 3-2 = 1$, der des Arsenäthyliums $As(C^2H^5)^4$, wo $As = 75$ mit 5 und $C^2H^5 = 29$ mit 1 H äquivalent sei, $= 5-4 = 1$, der des s. g. Acetyls C^2H^3O, wenn man in diesem $CO = 28$ mit 2 und $CH^3 = 15$ mit 1 H äquivalent annehme, $= 2-1 = 1$, u. s. w.; wenn man sich aber ein s. g. conjugirtes Radical als durch Substitution eines einfacheren an die Stelle eines Theiles eines anderen entstanden denke, so sei der Ersetzungswerth des conjugirten gleich der Differenz zwischen der Summe der Aequivalente Wasserstoff, welchen die beiden einfacheren Radicale entsprechen, und der Anzahl Aequivalente Wasserstoff, welcher das Substituirte entspreche: so entstehe aus dem, mit 1 H äquivalenten Ammonium NH^4 durch Substitution von $4\,C^2H^5$ an die Stelle von 4 H Teträthylammonium $N(C^2H^5)^4$, dessen Ersetzungswerth $= 5-4 = 1$ sei, oder aus dem mit 1 H äquivalenten Benzoyl C^7H^5O durch Substitution der mit 2 H äquivalenten Atomgruppe SO^2 an die Stelle von 1 H das Sulfobenzoyl $C^7H^4(SO^2)O$, dessen Ersetzungswerth $= 3-1 = 2$ sei, u. s. w.

So weit war man 1856 mit Versuchen, zwischen den Ersetzungs- bez.-w. Verbindungswerthen von Atomgruppen und den Werthen der sie zusammensetzenden Theile Beziehungen zu finden, gekommen. Welchen Einfluß das Zu- oder Wegtreten von Wasserstoff, von Sauerstoff in eine Gruppe oder aus einer solchen, zu einem elementaren Atom oder von ihm weg ausübt, war sogar für einzelne Fälle oder in etwas allgemeinerer Weise in Betracht gezogen, aber unter diesen elementaren Atomen war das des Kohlenstoffes noch nicht gewesen. Ich hatte S. 801 zu erinnern, daß dieser stets als einen Theil einer Atomgruppe in organischen Verbindungen abgebend angesehen worden war, und solche Atom-

gruppen hatte man mit Rücksicht auf ihren Ersetzungs- oder Verbindungswerth noch nicht bis zu den sie zusammensetzenden elementaren Atomen aufgelöst.

Dies geschah durch Kekulé bei der weiteren Verfolgung der Ansichten, die er in der, bezüglich der Aufstellung der s. g. gemischten Typen bereits S. 798 erwähnten Abhandlung darlegte. Hier (1857) sprach er sich über die Idee der Typen dahin aus, daß sie als einfachste die Zahl der mit Einem elementaren Atom (oder dem Atom eines Radicals, wenn man bei zusammengesetzteren Körpern die Betrachtung nicht bis auf die Elemente selbst zurückführen wolle) verbundenen Atome angeben, welche Zahl von der Basicität oder Verwandtschaftsgröße der Bestandtheile abhängig sei. Die Elemente seien einbasisch oder einatomig wie z. B. H, Cl, Br, K, zweibasisch oder zweiatomig wie z. B. O(= 16), S(= 32 für H = 1), dreibasisch oder dreiatomig wie z. B. N, P, As; daß das Kohlenstoffatom (C = 12) vierbasisch oder vieratomig, d. h. 4 At. H äquivalent sei, lasse sich — darauf, und daß die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs mit einem einatomigen Element gemäß der Formel CX^4 zusammengesetzt seien, wurde hier zunächst nur anmerkungsweise aufmerksam gemacht — leicht zeigen und er werde später ausführlicher darauf eingehen. Auf die drei ersten Classen von Atomen zunächst noch die Betrachtung beschränkend, erörterte Kekulé, daß sich daraus, wievielatomig sie seien, die drei Haupttypen HH, OH^2 und NH^3 und entsprechend zusammengesetzte Nebentypen ergeben, dann durch Vereinigung mehrerer, gleichartiger oder verschiedener Molecüle die multiplen und die gemischten Typen, aber eine Vereinigung von mehreren Molecülen der Typen könne nur dann stattfinden, wenn durch das Eintreten eines mehratomigen Radicals an die Stelle von 2 oder 3 Atomen Wasserstoff eine Ursache des Zusammenhaltes gegeben sei. Daran, was er als Radical auffasse (vgl. S. 799), anknüpfend, entwickelte Kekulé weiter, daß die Natur und besonders die Basicität der bei bestimmten Reactionen unzersetzt bleibenden Reste (Radicale) von Verbindungen wesentlich bedingt sei durch die

Anzahl der in der angewandten Verbindung neben dem Radical enthaltenen, in chemischen Eigenschaften stark differirenden Atome: daß eine Substanz z. B. bei dem Gehalt an Einem solchen einatomigen Atom als Verbindung eines einatomigen, bei dem Gehalt an zwei derartigen Atomen als Verbindung eines zweiatomigen Radicals erscheinen werde; hier wurde hervorgehoben, daß die einfachste Wasserstoffverbindung des vieratomigen Kohlenstoffatoms, das Sumpfgas CH^4 sich weder wie ein Radical noch wie die Verbindung eines Radicals verhalte und die Hinstellung dieser Substanz als Methylwasserstoff nur eine schematische sei, die Substanz CH^3Cl sich bei geeigneten Reactionen wie die Chlorverbindung eines einatomigen Radicals CH^3, die Substanz $CHCl^3$ wie die Chlorverbindung eines dreiatomigen Radicals verhalte. Für die hier wie Radicale functionirenden Reste war eine Ableitung ihrer s. g. Atomigkeit von der der darin enthaltenen Elemente auf Grund Dessen, daß das Kohlenstoffatom vieratomig sei, gegeben; für solche Reste, in welchen mehrere Kohlenstoffatome stehen, wurde aber damals diese Ableitung noch nicht unter Annahme der Bindung dieser Kohlenstoffatome unter einander durch wechselseitige Ausgleichung von Verwandtschaftseinheiten durchgeführt, sondern nur — so wie Dies schon vorher geschehen war (vgl. S. 822) — erläutert, daß durch Verlust von 1 H aus einem einatomigen Radical ein zweiatomiges, durch Verlust von 2 H ein dreiatomiges entstehe.

In der weiteren Verfolgung der hier dargelegten Ansichten kam nun Kekulé zu der Gestaltung derselben, welche er — zu der vorher schon ausgesprochenen Anerkennung, wie viel von den da entwickelten Vorstellungen nur eine Ausbildung der von Williamson mitgetheilten, von Odling mehr noch ausgeführten, von Gerhardt theilweise adoptirten Ideen sei, jetzt noch einmal die Bemerkung fügend, daß er für einen großen Theil der von ihm zu vertretenden Auffassungen mindestens die Grundgedanken als von den genannten Chemikern und auch von Wurtz getheilt ansehe — 1858 in seiner Abhandlung über die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindunge

und über die chemische Natur des Kohlenstoffs *) zur Kenntniß der Fachgenossen brachte. Ich gehe nicht mehr darauf ein, darüber zu berichten, wie er hier die chemischen Metamorphosen, die Verbindung und Zersetzung im Allgemeinen, wie er mit Rücksicht auf die Entstehung s. g. gepaarter Verbindungen die Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Substanzen betrachtete; diese Betrachtungen gehören bereits zu Demjenigen, was die Chemie der Gegenwart ausmachend oder noch der Discussion unterworfen nicht mehr Gegenstand des vorliegenden historischen Versuches sein soll. Auch aus dem bezüglich der Radicale, der Typen und der rationellen Formeln da Vorgebrachten hebe ich nur wenig hervor: wie Kekulé da noch dabei beharrte, daß den s. g. rationellen Formeln, soweit sie auf der Erkenntniß der chemischen Metamorphosen der Körper beruhen, nicht die Bedeutung von Constitutionsformeln, sondern nur die von Umsetzungsformeln zukomme, und die Absonderung verschieden großer Atomgruppen als s. g. Radicale bei dem Schreiben solcher Formeln, je nach der für eine und dieselbe Substanz auszudrückenden Reaction, und die Beziehung derselben Substanz auf verschiedene Typen etwas Dem Entsprechendes sei; wie er als rationelle Formel jede anerkannte, welche gewisse Metamorphosen einer Verbindung ausdrücke, unter den verschiedenen rationellen Formeln diejenige als die rationellste, welche die größte Anzahl von Metamorphosen gleichzeitig ausdrücke, dabei aber betonte, daß im Allgemeinen immer die am Weitesten auflösende Formel die Natur eines Körpers am Vollständigsten ausdrücken werde. Diese Auflösung in den Formeln führte Kekulé jetzt weiter durch, zurückgehend bis auf die elementaren Atome, in dem die Constitution der Radicale und die Natur des Kohlenstoffs behandelnden Abschnitte seiner Abhandlung. Hier wurde die Verknüpfung der zu einem s. g. zusammengesetzten Radical vereinigten elementaren Atome, und wie viele Verwandtschaftseinheiten für die Anlagerung von Anderem noch wirksam sein können,

*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. CVI, S. 129.

nach der Art und der Anzahl dieser Atome in Betracht gezogen; hier wurde — unter näherer Begründung, daß das Kohlenstoffatom vieratomig sei und daß man bei Substanzen, welche (in einem s. g. Radical) mehrere Kohlenstoffatome enthalten, eine Bindung der letzteren unter einander und von Anderem an diese unter Ausgleichung der den verschiedenen Atomen zustehenden Verwandtschaftseinheiten anzunehmen habe, — namentlich für Vereinigungen von 2 und mehr Kohlenstoffatomen erörtert, wie viele Atome eines einatomigen Elementes sie, selbst noch unter einander zusammengehalten, mit sich vereinigen können; hier wurde für die s. g. einfachen Typen: den Wasser- und den Ammoniak-Typus nochmals gezeigt, wie das Sauerstoffatom mit seinen 2, das Stickstoffatom mit seinen 3 Verwandtschaftseinheiten andere elementare Atome und aus solchen bestehende Gruppen zusammenhalte und auf diese Art kohlenstoffhaltige Atomgruppen unter sich und mit anderen Atomen nur indirect in Verband gebracht seien. Wenn für sehr viele organische Verbindungen — so meinte da Kekulé — die einfachste, auf der Ausgleichung von je nur Einer Verwandtschaftseinheit beruhende Bindung der Kohlenstoffatome angenommen werden könne, so sei für andere, eine größere Anzahl von Kohlenstoffatomen in ihrem Molecul enthaltende Verbindungen eine dichtere Aneinanderlagerung jener Atome anzunehmen; der Gedanke, daß die Atome des nämlichen mehratomigen Elementes durch Ausgleichung von mehr als nur je Einer Verwandtschaftseinheit zusammenhängen können, war damit ausgesprochen.

Ueber die Erfassung solcher Gedanken, wie die soeben hervorgehobenen, hatte ich hier noch zu berichten; nicht mehr beabsichtige ich Dies für die weitere Entwickelung und Anwendung derselben, nicht einmal mehr bezüglich des in der jetzt besprochenen Abhandlung von Kekulé selbst sonst noch Gebotenen. Aber Das habe ich hier noch anzuführen, daß zu einem Theile der von Kekulé 1858 gewonnenen Gesichtspunkte damals auch Couper gelangte. In der sehr bald nach dem Erscheinen dieser Abhandlung Kekulé's veröffentlichten Darlegung einer neuen

chemischen Theorie *) bestritt Couper, daß die Beziehung der verschiedenen Verbindungen auf Typen nach der von Gerhardt versuchten Art den an eine Theorie zu stellenden Anforderungen entspreche, und als das Richtigere betrachtete er es, für die Elemente selbst zu erkennen, welche Kräfte und welche Eigenschaften ihnen zustehen, und daraus die Constitution der aus der Vereinigung der Elemente hervorgehenden Verbindungen abzuleiten. In zweierlei verschiedenen Weisen äußere sich Das, was man als chemische Verwandtschaft der Elemente bezeichne: als Wahlverwandtschaft bei dem Zustandekommen von Verbindungen eines Elementes mit anderen, und als Gradverwandtschaft in den Verhältnissen, nach welchen ein Element mit anderen sich vereinige; ein Element könne nur Einen Grad der Verwandtschaft besitzen (d. h. ein kleinstes Theilchen des Elementes könne sich nur nach Einem Aequivalentverhältniß mit Anderem vereinigen), aber auch mehrere, und Dies sei im Allgemeinen der Fall. Speciell für den Kohlenstoff erörterte Couper, welche Gradverwandtschaft demselben zukomme. Während er für den Sauerstoff noch das Atomgewicht durch $O = 8$ für $H = 1$ ausgedrückt ansah (auf die von ihm für diese Ansicht vorgebrachten Gründe kann ich hier nicht eingehen), nahm er, wenn er auch theilweise noch $C = 6$ setzend die Formeln von kohlenstoffhaltigen Verbindungen schrieb, doch schließlich $C = 12$ als die kleinste und nicht weiter theilbare Menge von Kohlenstoff an, die in Verbindungen des letzteren enthalten sei. Für diese Menge Kohlenstoff äußere sich die gradweise Verwandtschaft dieses Elementes nach den Verhältnissen CO^2 (im Kohlenoxyd) und CO^4 (in der Kohlensäure); die angegebene Menge Kohlenstoff verbinde sich nur mit geraden Anzahlen von Aequivalenten anderer Elemente, und mit 4 Aequivalenten als der größten, oder 4 sei das höchste dem Kohlenstoffatom beizulegende Verbindungsvermögen. Die Kohlenstoffatome seien aber auch fähig — und Dies hob Couper als

*) Compt. rend. de l'Acad. des sc., T. XLVI, p. 1157; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. CX, S. 46. Ausführlicher Annal. de chim. et de phys., 3. série, T. LIII, p. 469.

etwas vorher noch nicht Ausgesprochenes hervor —, sich unter einander zu vereinigen. Aus diesen beiden Eigenthümlichkeiten des Kohlenstoffs lasse sich Alles, was die organische Chemie Charakteristisches zeige, erklären. In welcher Weise in den Molecülen organischer Verbindungen die elementaren Atome unter Ausgleichung des ihnen zustehenden Verbindungsvermögens an einander gebunden seien, suchte Couper darauf hin zu erfassen; wesentlich auch darauf hin, daß in diesen Verbindungen von dem Sauerstoff immer 2 Atome, $O = 8$, deren jedem das Verbindungsvermögen $= 2$ zukomme, mit einander unter Ausgleichung je der Hälfte des letzteren enthalten seien (was so von Couper als O^2 in Betracht genommen wurde, entsprach mithin Einem, mit zwei Verwandtschaftseinheiten ausgestatteten Sauerstoffatom $O = 16$). Die Formeln, durch welche Couper seine hierauf bezüglichen Vorstellungen ausdrückte: $C\left\{\begin{array}{l}O-OH\\H^2\end{array}\right.$ z. B. für den Methyl-, $\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}O-OH\\H^2\end{array}\right.\\|\\C-H^3\end{array}$ für den Aethylalkohol, $\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}O-OH\\O^2\end{array}\right.\\|\\C-H^3\end{array}$ für die Essigsäure u. s. w.: sie waren bereits solche, wie sie als s. g. Structurformeln weiter zu entwickeln und fester zu begründen viele Chemiker nachher als eine der ihrer Wissenschaft vorzugsweise gestellten Aufgaben betrachteten, viele jetzt es thun.

Noch einmal lenkte die Chemie in die so oft betretene, so oft als doch zu Nichts führend wieder verlassene Bahn ein: nach der Kenntniß, wie die elementaren Atome in den kleinsten Theilchen der Verbindungen geordnet seien, hinzustreben. Theilweise mit stärkerem Vertrauen, daß etwas wirklich der Wahrheit Entsprechendes gefunden und angegeben werden könne, theilweise schüchterner und mit ausdrücklicher Verwahrung, daß eigentliche Constitutionsformeln immerhin nicht auf Grund der chemischen Untersuchung der Körper für diese ermittelt werden können, ging man an das Werk, bei dessen Weiterführung Vielen, und rasch, das Vertrauen doch wuchs. Der Unvollkommenheit des [illegible]-

mittels, die Lagerung der Atome innerhalb des Molecules einer Verbindung in einer Ebene zu veranschaulichen, war Kekulé sich ebenso vollkommen bewußt, als er von 1859 an*) wieder graphische Formeln in Gebrauch nahm, um die Beziehungen der sich gegenseitig bindenden Atome erkennen zu lassen, wie es frühere Chemiker gewesen waren, die von dieser durch Dalton (vgl. S. 298) zur Angabe der Zusammensetzung der kleinsten Theilchen von Verbindungen eingeführten Verdeutlichungsweise Anwendung gemacht hatten: wie u. A. Mitscherlich, welcher um 1830 **) an sie erinnert, wie Berzelius, welcher nachher ***) sich ihrer bedient, wie Gerhardt, welcher noch später †) sie benutzt hatte (auch bei den Früheren, mag hier noch bemerkt werden, war eine Abgrenzung der etwa angenommenen näheren Bestandtheile in keiner der für die verschiedenen Verbindungen gegebenen graphischen Formeln ersichtlich gemacht worden). Ohne daß das Streben, in solcher Weise sich über die gegenseitige Bindung der in dem Molecul einer Verbindung enthaltenen Atome klarere Vorstellung zu verschaffen und derselben Ausdruck zu geben, Speculationen darüber ausschloß, wie diese Atome im Raume zu einander geordnet seien, und weiter zu gehen in letzterer Richtung, als es nach vereinzelt sich zeigendem Vorgehen Früherer (auch von Berzelius, vgl. S. 590) L. Gmelin 1847 ††) bei seinen dahin zielenden Bemühungen erreichbar gewesen war, — schon bei der Beschränkung auf ein so unvollkommenes Hülfsmittel, wie das eben erwähnte von vornherein zu beurtheilen war, führte jenes Streben zu den erheblichsten Resultaten und leistete dieses Hülfsmittel die ersprieß-

*) Lehrbuch d. organ. Chemie, Bd. I, S. 160 ff., namentlich S. 174 u. 522 f.

**) In seinem Lehrbuch d. Chem. (in d. 3. Auflage Bd. I, S. 368).

***) In d. XV. Jahrgang seines Jahresberichtes (f. 1834), S. 249 und in d. 3. Aufl. seines Lehrbuchs d. Chem., Bd. VI, S. 17.

†) In seinem Précis de chim. org. (Bd. I, S. 15 der deutschen Uebersetzung).

††) Handbuch d. organ. Chem., Bd. I, S. 27 ff.

lichsten Dienste. Welchen Sinn eigentlich für weniger zusammengesetzte Verbindungen die Beziehung derselben auf gewisse Typen habe, war schon vorher, bei der Ableitung der s. g. einfachen Typen aus den Valenzen der elementaren Atome als nothwendiger einfachster Verbindungsformen, erkannt worden; es trat Dies jetzt auch für complicirter zusammengesetzte Verbindungen anschaulicher hervor, und daß die Beziehung der nämlichen solchen Substanz einmal auf einen, dann auf einen anderen Typus der Betrachtung des Moleculs einmal von dieser, dann von jener Seite: so daß Ein oder daß ein anderes Atom gleichsam in den Vordergrund gestellt sei, entspreche. Die Beachtung, wie gewisse, mit bestimmten Valenzen begabte elementare Atome innerhalb eines von ihnen gebildeten Molecules diese Valenzen in verschiedener Weise zur Ausgleichung bringen können, leitete zu einer fast durchweg genügenden Deutung der Metamerien; die Beachtung, in welcher Weise diese Ausgleichung statthabe, versprach auch Anhaltspunkte für eine mit der neuen Vorstellung verträgliche Erklärung Dessen, was vorher als für die Beziehung jeder Verbindung auf Einen Typus, für die Unterscheidung intraradicaler und extraradicaler Atome in dem Molecul einer complicirter zusammengesetzten Verbindung sprechend betrachtet werden konnte (vgl. S. 800). Nicht mehr als abgeschlossene Theile eines größeren Ganzen aber doch noch als charakteristische Partien eines zusammenhängenden Ganzen wurden jetzt die s. g. Radicale aufgefaßt, und für Das, was sie an Valenz zeigen, ergab sich befriedigende Erklärung: aus der ungleichen Art der Bindung bald auch für die verschiedenen Valenzen aus den nämlichen Atomen bestehender Radicale in solchen Fällen, die noch kurz vorher (vgl. S. 820 f.) als solche dagestanden hatten, bezüglich welcher man sich eine bestimmte Rechenschaft nicht geben könne. Wie nach allen diesen Richtungen von den Chemikern, deren Namen bei der Berichterstattung über die allmälige Gestaltung der neuen Lehre bereits zu nennen waren, von Butlerow und Erlenmeyer, von vielen Anderen weiter vorgegangen wurde in der Deutung der Constitution der Verbindun-

gen, wie dafür, das Verhalten gewisser Atome in bestimmter Weise (bezüglich der Ersetzung durch Anderes z. B.) zu begreifen, die Stellung derselben zu gewissen anderen Atomen im Molecul schärfer in Betracht gezogen wurde, wie für einzelne Classen von Verbindungen die für andere als in vielen Fällen noch ausreichend beurtheilte Beziehung auf die vorher gebräuchlich gewesenen Typen ganz verlassen und eine neue Art der Gruppirung der Atome oder selbst schon zusammengesetzter Theile des Moleculs in diesem angenommen worden ist, wie die jetzt wohl von den meisten Chemikern als Grundlage ihrer Speculationen benutzte Vorstellung nach allen Seiten hin Erweiterung und Ausbildung erfuhr, aber auch bei Diesen in Betreff einzelner und selbst fundamentaler Punkte Meinungsverschiedenheiten vorhanden sind, und wie neben ihr noch andere Betrachtungsarten: von neueren namentlich noch die von Kolbe vertretene sich nützlich erweisen und für die Ausführung wichtigster Untersuchungen den Leitfaden, für die Darlegung der Resultate die Ausdrucksform abgeben, — alles Dieses, vieles Anderes, damit eng Verknüpftes zu besprechen würde den Versuch, über die Vergangenheit der Chemie und die Vorbereitung des jetzigen Zustandes der letzteren zu berichten, mit Recht dem Vorwurf aussetzen, daß er übergreife in Erörterungen, welche jetzt einem Lehrbuche zukommen. Die Grenze ist erreicht, bis zu welcher ich in diesem geschichtlichen Berichte gehen darf.

In mehrfacher Beziehung unvollständig ist allerdings dieser Versuch geblieben; auf Manches, was auch das jetzt im Allgemeinen geltende System der Chemie herbeizuführen beitrug, konnte oft nur sehr kurz, konnte manchmal gar nicht eingegangen werden, wenn ich vermeiden wollte, die mir gesteckten Schranken allzuweit zu überschreiten und für das, wie ich glaube, Wesentlichste Raum zu gewinnen. Manches hier ausführlicher Dargelegte erscheint vielleicht in Zukunft gegenüber der dann sich ergebenden Gestaltung des herrschenden Systemes als überflüssig breit behandelt; für Manches, was dann als Wichtiges jetzt schon vorbereitend zu betrachten sein mag, wird man eine genü-

gende Beachtung desselben zu vermissen haben. Ich konnte nur mit Rücksicht darauf, was in der gegenwärtigen Zeit vorzugsweise anerkannte Lehren sind, zu schildern versuchen, wie und auf Grund welcher vorausgegangenen sie sich ausbildeten. Die Lücken der Schilderung, welche selbst mir ersichtlich sind, kann ich hier nicht mehr auszufüllen versuchen, ohne das Bild selbst noch unsymmetrischer werden zu lassen, welches richtig gezeichnet vorzulegen ich bestrebt war (und auch in Beziehung hierauf verkenne ich nicht die Schwierigkeit der Aufgabe und die Unsicherheit, in welchem Maße ihr genügt sein möge; kann doch dafür schon von Einfluß sein, daß wir dem zuletzt Darzustellenden noch zu nahe stehen: in Wirklichkeit parallele Richtungen uns nicht als solche erscheinen, in Wirklichkeit auseinandergehende als demselben Ziele zustrebende). Nur für Eines, was noch der von uns überblickten Zeit angehört, darf ich nicht unterlassen, eine Vervollständigung des auf den vorhergehenden Bogen Enthaltenen noch zu geben; es betrifft Dies die Frage, welche relative Gewichte als Atomgewichte den verschiedenen Elementen beizulegen seien.

Es lag eine lange Zeit zwischen der Aufstellung der Ansicht (vgl. S. 348 ff.), daß für unzerlegbare Körper man zu unterscheiden habe die Theilchen, auf deren Anzahl und Abstand bei ihnen wie bei allen Körpern für den gasförmigen Zustand derselben die Größe des erfüllten Raumes beruhe, und die noch kleineren Theilchen, aus welchen sich die ersteren zusammensetzen, — es lag eine lange Zeit zwischen der Aufstellung dieser Ansicht und der Anerkennung derselben: der Unterscheidung zwischen den Molecular- und den Atomgewichten der Elemente bei einer größeren Zahl von Chemikern. Darauf, wie man die letzteren Gewichte anzunehmen habe, übte die Anerkennung, daß eine solche Unterscheidung zu machen sei, Einfluß aus; wir sind jetzt daran gewohnt, als Grundlage für die Ermittelung der Atomgewichte einer Anzahl wichtigster Elemente anzusehen die Feststellung der Moleculargewichte sie enthaltender Substanzen

und die der Zusammensetzung dieser Gewichte. Aber nicht unmittelbar aus der weiteren Ausbildung jener Speculation Avogadro's ging die Annahme der jetzt diesen Elementen beigelegten Atomgewichte hervor; wir hatten von S. 721 an zu verfolgen, wie die Ansicht begründet wurde, dem Atomgewicht des Wasserstoffs = 1 und denen der Metalle, so wie diese Gewichte wesentlich auf Grund der Betrachtung von Aequivalentsverhältnissen angenommen wurden (Ca = 20, K = 39, Pb = 103,5, Ag = 108 u. s. w. für H = 1), gegenüber sei das des Kohlenstoffs C = 12, das des Sauerstoffs O = 16, das des Schwefels S = 32: seien die letzteren doppelt so groß anzunehmen, als dies um 1840 Seitens der Chemiker im Allgemeinen geschah. Gerade in Bezug auf die als den Metallen zukommend betrachteten Atomgewichte hatten diese Neuerungen Bedeutung, enthielten sie wesentlich Neues. Die ersteren Atomgewichte wurden auch von Denen, welche diese Neuerungen zur Geltung zu bringen suchten und sie für berechtigte hielten, beibehalten; noch 1856*) sprach Gerhardt aus: um von der von ihm als die richtigere gebrauchten Notation zu der vorher gebräuchlichen überzugehen, habe man nur die in einer Formel stehende Anzahl von Zeichen- (Atom-) Gewichten für Kohlenstoff und Sauerstoff (Schwefel und Selen) zu verdoppeln, ohne an die auf Wasserstoff, Stickstoff, Phosphor, die Metalle, Chlor, Brom, Jod und Fluor bezüglichen zu rühren.

Diese Zeichengewichte für die Metalle — sie waren im Wesentlichen die S. 422 angegebenen und zu einem kleinen Theile soeben noch einmal in Erinnerung gebrachten — waren jetzt gegenüber 1 Gew.-Th. Wasserstoff auch im Allgemeinen als die Aequivalentgewichte angebend, gewöhnlich in dem Sinne von Atomgewichten genommen. Eine Abänderung derselben wurde durch Solche, welche sich vorzugsweise auf dem Gebiete der Chemie Autorität verschafft hatten oder mit bedeutenden und einschlagenden Untersuchungen vortraten, kaum versucht. Zu[illegible]

*) Traité de chim. org., T. IV, p. 561.

vereinzelt stand 1852, als Frankland seine Untersuchungen über eine neue Reihe metallhaltiger organischer Verbindungen (vgl. S. 773 ff.) veröffentlichte, die hier von ihm gemachte Annahme für das Atomgewicht des Quecksilbers: Hg = 200 und nicht mehr = 100, da, und meines Wissens wurden damals keine Gründe für diese Neuerung dargelegt; aber an die bisher angenommenen Atomgewichte der anderen Metalle rührte auch Frankland zu jener Zeit nicht. Diese wurden noch beibehalten, auch noch das (= 32,5 gesetzte) des Zinks dann bei Denen, welche als richtigere Formel des Wassers H^2O (O = 16 für H = 1) betrachteten, obgleich Frankland bei der Fortsetzung jener Untersuchungen 1855*) es hervorhob, daß das Zinkäthyl sich bezüglich seiner Zusammensetzung für den dampfförmigen Zustand dem Wasser an die Seite zu stellen scheine, als aus 2 Vol. Aethylgas und 1 Vol. Zinkdampf bestehend zu betrachten sei. Dem Zink blieb noch sein früheres Atomgewicht und sein Atom wurde als einwerthig angesehen: als nur Einen Punkt der chemischen Anziehung besitzend, wie sich Frankland da ausdrückte.**)

Ohne daß von einer Erwägung in letzterer Richtung irgend hätte die Rede sein können, war indessen schon früher für einzelne Metalle eine Abänderung der ihnen beigelegten Atomgewichte vorgeschlagen worden: um gewisser Beziehungen willen, die als zwischen den Atomgewichten und einer physikalischen Eigenschaft statthabend erkannt waren. Weniger kommt uns hier in Betracht, zu welchen Folgerungen um 1830 die Berücksichtigung der Dampfdichte z. B. für das Quecksilber (vgl. S. 426 f.) zu führen schien; mehr, was die Bekanntschaft mit der Beziehung zwischen den Atomgewichten der Elemente und den spec. Wärmen der letzteren für den starren Zustand veranlaßte. Gleich bei der Mittheilung ihrer Entdeckung, 1819 (vgl. S. 394 f.), sprachen sich Dulong und Petit dahin aus, das

*) Philosophical Transactions f. 1855; Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. XCV, S. 40 f.

**) Am letzteren Orte, S. 53.

Atomgewicht des Silbers sei dem der anderen Metalle gegenüber auf die Hälfte der damals von Vielen, bald fast von Allen angenommenen Zahl, auf 54 herabzusetzen; der Vorschlag fand indessen bei den Chemikern keine Zustimmung. Ihn unterstützte später, 1833, wieder H. Rose, welcher darauf aufmerksam machte, daß diese Menge Silber es ist, welche 31,7 Gew.-Th. oder 1 At.-Gewicht Kupfer nach damaliger Annahme isomorph zu ersetzen vermag; was für das abgeänderte Atomgewicht des Silbers spreche, wurde nun auch von Berzelius nicht verkannt, aber auch nicht, daß wiederum den Isomorphismus betreffende Thatsachen dann auch Grund dafür abgeben würden, das damals angenommene Atomgewicht des Natriums gleichfalls zu halbiren, was für gewisse Verbindungen des letzteren Metalles die Beilegung unwahrscheinlicher Formeln bedinge*). Für das von Dulong und Petit als das richtigere angesehene Atomgewicht des Silbers erklärte sich 1840**) wieder Regnault, wiederum auf Grund der spec. Wärme, für deren Beziehung zu dem Atomgewicht bei den unzerlegbaren Körpern seine Untersuchungen einen großen Theil der in Betreff des Dulong-Petit'schen Gesetzes noch vorhandenen Ausnahmen beseitigten; und daß auch die Atomgewichte des Kaliums und des Natriums nur halb so groß zu setzen seien, als man sie bisher gegenüber denen des Calciums oder des Zinks u. a. und im Aequivalenz-Verhältniß aller dieser Metalle angenommen hatte, betrachtete er 1841***) als daraus hervorgehend, daß nur bei Zuerkennung dieser abgeänderten Atomgewichte an die Alkalimetalle für die Verbindungen derselben im Vergleiche mit den entsprechenden anderer Metalle die von Neumann (vgl. S. 637) aufgefundene, von Regnault selbst in weiterem Umfange bestätigte Regelmäßigkeit zutreffe.

Es ist kaum nöthig, noch zu bemerken, daß, was in der

---

*) Vgl. Berzelius' Jahresber., XIV. Jahrg. (f. 1833), S. 123 f.

**) Annales de chim. et de phys., 2. série, T. LXXIII, p. 69.

***) Annales de chim. et de phys., 3. série, T. I, p. 191 ss.

folgenden Zeit über die spec. Wärme der Alkalimetalle und der Verbindungen derselben gefunden wurde, mit dem betreffs der Beziehungen dieser physikalischen Eigenschaft zu den Atomgewichten, bez.-w. der atomistischen Zusammensetzung Erkannten dann in Uebereinstimmung stand, wenn jenen Metallen — nach damaliger Ausdrucksweise und im Vergleiche zu den meisten anderen Metallen — halb so große Atomgewichte als Aequivalentgewichte beigelegt wurden; Regnault selbst hob Dies, und welche Gründe sonst noch den von ihm gemachten Vorschlag unterstützen, namentlich noch einmal 1849*) hervor. Doch fand die von diesem Forscher befürwortete Abänderung der Atomgewichte des Silbers und der Alkalimetalle — für die wichtigeren anderen Elemente behielt Regnault die von Berzelius angenommenen Atomgewichte (vgl. S. 422) bei oder äußerte er sich doch in Hinsicht auf etwa noch vorzunehmende Vertauschungen der bisher üblichen mit anderen Zahlen nur in weniger bestimmter Weise — bei den Chemikern im Allgemeinen keine Zustimmung; kamen die so abgeänderten Atomgewichte auch in einer oder der anderen chemischen Abhandlung gebraucht vor, so wurden doch die bisher angenommenen von weitaus den Meisten noch beibehalten, als besser einen Ausdruck für chemische Analogien, durch ähnliche Formeln für ähnliche Verbindungen gewährend. — Auch als die Revision der den Elementen zuzuschreibenden Atomgewichte nach anderer Richtung, durch Gerhardt (vgl. S. 721 ff.) eingeleitet, etwas mehr Beachtung gewann, blieben die Metalle überhaupt davon unberührt; als Atomgewichte der Metalle Mengen von ihnen anzunehmen, welche mit der als Atomgewicht des Wasserstoffs den Ausgangspunkt abgebenden Menge des letzteren Elementes äquivalent seien, war 1843 die Grundlage für Gerhardt's Formulirung der Metallverbindungen (vgl. S. 725), dann auch für das s. g. Gesetz der paaren Atomzahlen, wie es von Laurent (vgl. S. 727) hingestellt wurde; und daran, wie der Erstere über die Atom-

*) Annales de chim. et de phys., 3. série, T. XXVI, p. 261.

gewichte der Metalle noch 1856 dachte, hatte ich vorhin (S. 834) schon zu erinnern.

Dazu, andere Ansichten über diesen Gegenstand als die richtigeren beurtheilen zu lassen, gab 1858 Cannizzaro durch die damals von ihm veröffentlichten Betrachtungen*) Anstoß. An die von Avogadro und nachher von Ampère entwickelten Vorstellungen (vgl. S. 349 ff.) anknüpfend legte Cannizzaro die Unterscheidung der Moleculargewichte und der Atomgewichte**) klarer dar, und in der seitdem uns geläufigen Weise leitete er aus der Kenntniß der Größe und der Zusammensetzung für die Moleculargewichte flüchtiger Substanzen die der Atomgewichte für die darin enthaltenen Elemente ab. Aber für andere Elemente und namentlich für die Metalle brachte er zudem in Anwendung, was sich aus der spec. Wärme derselben und ihrer Verbindungen bezüglich der den letzteren zuzuschreibenden atomistischen Formeln und der den ersteren beizulegenden Atomgewichte folgern lasse. Kam er hier einerseits, für nicht metallische Substanzen, zu der Bestätigung, daß dem Atomgewicht des Wasserstoffs = 1 oder dem des Chlors = 35,5 gegenüber das des Sauerstoffs = 16, das des Kohlenstoffs = 12 — so wie Gerhardt sie abgeleitet hatte — zu setzen sei, außerdem zu dem jetzt noch angenommenen Atomgewicht des Siliciums (Si = 28) und für andere solche Elemente zu den bereits ihnen gegebenen Atomgewichten, so gelangte er andererseits zu dem Resultate, unter Beibehaltung der dem Silber und den Alkalimetallen bisher beigelegten Atomgewichte seien die vieler anderer Metalle doppelt so groß zu setzen, als Dies bisher meist oder durchgängig geschehen war: neben Ag = 108, K = 39 u. s. w. ergeben sich Hg = 200, Zn = 66, Cu = 63, Pb = 207, Fe = 56, Ba = 137, Sn = 117,6, Pt = 197 u. s. w. als die richtigen Atomgewichtszahlen. Da wurde ver-

*) Sunto di un corso di filosofia chimica, fatto nella R. Università di Genova; im Nuovo Cimento, Vol. VII, p. 321.

**) Das Letztere besonders auch in seinen Lezioni sulla teoria atomica, fatte nella R. Università di Genova, in der Liguria Medica, 1858, Nr. 5 u. 6.

vollständigt, da zum großen Theile neu begründet, was wir jetzt über die Zusammensetzung der Molecüle verschiedener Elemente aus Atomen und über die Existenz mehratomiger Metalle lehren: da in ersterer Beziehung unter Erweiterung früherer Ansichten (vgl. S. 729), daß bei einzelnen Elementen das Moleculargewicht eben so groß als das Atomgewicht, bei anderen doppelt so groß, bei noch anderen als in wiederum anderen Verhältnissen stehend anzunehmen sei. Da wurde unsere Wissenschaft mit Auffassungen bereichert, deren weiterer Ausbau die Chemiker in hier nicht mehr zu verfolgender Weise so vielfach beschäftigt hat und noch beschäftigt. Zwar nicht augenblicklich wurde den von Cannizzaro als nothwendig erkannten Abänderungen bis dahin angenommener Atomgewichte Seitens Solcher, die um jene Zeit schon leitenden Einfluß auf die Ausbildung der Chemie ausübten, zugestimmt: Kekulé z. B. gab 1859 bei dem Beginne der Veröffentlichung seines Lehrbuches der organischen Chemie *) als Atomgewichte der basenbildenden Metalle überhaupt noch die Aequivalentgewichte derselben; aber gerade das ebengenannte Werk läßt ersehen **), wie rasch dann solche Betrachtungen, wie die von Cannizzaro vorgebrachten, sich geltend machten.

*) Bd. I, S. 100; vgl. da noch u. A. S. 102 (Cu), 104 (Hg), 106 (Ba).

**) Daselbst von S. 124 (Hg) an; vgl. dann namentlich S. 424 f., 492, 497, 504, 513.

Schluß.

Es ist eine lange Zeit, für welche wir die Aufeinanderfolge allgemeinerer Ansichten und die Vorbereitung und Begründung der jetzt geltenden Lehren betrachtet haben. Was der jüngsten Generation wie Selbstverständliches dargeboten und von ihr wie im Spiele gelernt wird, sahen wir vorausgegangene Generationen in mühsamster Arbeit der Wissenschaft als bleibende Wahrheiten erwerben. Was die Eine Zeit als wichtige und vermeintlich für immer festgestellte Erkenntniß begrüßte, hat oft eine folgende als Täuschung beurtheilt, als Irrthum verworfen; an die Stelle vorher herrschender Vorstellungen wurden neue gesetzt, und diese nachher wiederum mit anderen vertauscht. Die Chemie hat ihre Systeme, ihre Ansichten darüber, was an Erkenntniß für sie erreichbar sei und nach was sie zu streben habe, oft und rasch gewechselt: innerhalb kürzerer Zeiträume öftere und raschere Umgestaltungen ihrer Grundlehren erfahren, als Dies für andere Zweige der wissenschaftlichen Forschung innerhalb ungleich längerer Zeiträume der Fall war; Dem entsprechend, daß für die Chemie die Bereicherung des Wissens, schon so weit es Thatsächliches betrifft, mindestens eine relativ beträchtlichere war. — Zu jeder Zeit blickte man mehr auf Das, was der nächst vorausgegangenen gegenüber sich geändert hatte, als auf Das, was dieser oder einer noch früheren Zeit bereits angehörig gewesen und beibehalten oder wieder vorgebracht war. Größere Gegensätze ergeben sich dann, als für den Gesammt-

Charakter der Chemie zu der einen und der anderen Zeit in Wirklichkeit da waren; und in stärkerem Contraste stehen oft die zu Einer Zeit für richtig gehaltenen Auffassungen mit den unmittelbar vorausgegangenen, von den ersteren überwundenen, als mit noch früher geltend gewesenen, die aber dauernde Geltung nicht sich zu bewahren vermocht hatten. Der, welcher außer dem Heute nur das Gestern unserer Wissenschaft kennt und heute Lehren kräftig sich entwickeln sieht, die gestern noch nicht wahrzunehmen waren, und Nichts mehr von solchen, welche da noch das ganze Gebiet der Wissenschaft beherrschten: Der könnte wohl glauben, ganz neue Betrachtungsweisen seien jetzt emporgesprossen auf einem Boden, auf welchem die vor ihnen da vorhanden gewesenen radical beseitigt worden seien. Aber wer sich weiter zurück und daran erinnert, welche Betrachtungsweisen vorher schon auf diesem Boden in Kraft gestanden hatten: Der ist sich auch darüber nicht in Zweifel, wie viele von den anscheinend ganz selbstständig neu erwachsenen aus den lebensfähig gebliebenen Wurzelstöcken früher umgeworfener wieder hervorgekommen sind, unter Bedingungen, die einer nochmaligen Entwickelung, und jetzt einer etwas anderen Entwickelung als vorher, günstig waren.

Wie rasch auch der Wechsel der Theorien, der Ansichten bezüglich des Anzustrebenden und Erforschbaren in der Chemie sich bis in unsere Zeit vollzogen hat: die Continuität in der Ausbildung aller Auffassungen tritt um so deutlicher hervor, je vollständiger man sich damit, wie sie zu verschiedenen Zeiten waren, vertraut macht. Wohl suchte die Chemie in einzelnen Stadien ihrer Entwickelung nach Richtungen aufzusteigen, welche später nicht beibehalten wurden, und Stufen der Betrachtung glaubte sie erstiegen zu haben, welche Ausgangspunkte für noch weitere Erhebung in der Erkenntniß seien und die sich als solche nicht bewährt haben. Aber Grundsteine der Betrachtung wurden andererseits auch gelegt, auf welche immer wieder zurückzukommen und die als etwas Wesentliches begründend anzuerkennen der Ausbau des chemischen Lehrgebäudes benöthigte, wenn

es auch eine Zeit lang schien, daß denselben hierfür die ursprünglich ihnen zugetraute Festigkeit abgehe; anders geformt und in ihrer Bedeutung für das vervollständigte Gebäude anders beurtheilt, als zuerst, konnten sie allerdings später in diesem dastehen. Neben Solchem, das seit lange ununterbrochen in der theoretischen Chemie Geltung hat und trotz ungleicher Würdigung bezüglich seiner Nothwendigkeit doch im Ganzen immer mehr der Gegenstand möglichster Vervollkommnung als wirksamer Bestreitung war, wie z. B. die atomistische Theorie als die Erklärung der Vereinigung der Körper nach bestimmten Proportionen gewährend, sehen wir Anderes, was frühe vorgebracht lange ganz vernachlässigt blieb und erst spät wieder aufgenommen wurde aber dann vollen Einfluß ausübte, wie z. B. — in nächster Verknüpfung mit dem eben in Erinnerung gebrachten Beispiele stehend — die Avogadro'sche Lehre. Wenn die Chemie mehr und mehr sich der eigentlich ihr gestellten Aufgabe bewußt geworden ist: die Verschiedenheit der Körper aus der Verschiedenheit der Zusammensetzung der letzteren zu erklären: wie oft hat sie in der Verfolgung dieser Aufgabe sich zugetraut, wie oft dazwischen hat sie daran verzweifelt, bis auf das Letzte bezüglich der Zusammensetzung zurückgehen und Etwas über die Art der Zusammenfügung der Atome in einem kleinsten Theilchen einer zusammengesetzten Substanz erschließen zu können. Wie wechselnd — bald mit größerer und bald mit geringerer Zuversicht vorgebracht, bald vertrauensvoll behauptet und bald in der entschiedensten Weise bestritten — standen einzelne Lehren: die von den zusammengesetzten Radicalen oder die von der Substitution z. B., da; die letztere hat sich erhalten, und bezüglich solcher Atomgruppen, wie des Cyans oder des Benzoyls oder des Aethyls, ist man über das Läugnen, daß sie als charakteristische Bestandtheile in den nach ihnen benannten Verbindungen existiren, hinaus zu der Erforschung gekommen, wie sie darin existiren: wie sie selbst zusammengefügt, wie sie mit Dem sie Begleitenden zusammengefügt sind.

Gerade für solche Lehren, welche von dauernder oder wieder-

kehrender Bedeutung für die Chemie gewesen sind, glaubte ich in dem vorliegenden Versuch eingehender darlegen zu sollen, wie sie aufkamen, wie sie zu Geltung gebracht wurden und wie sie bestritten und zeitweise durch andere mehr oder weniger verdrängt waren. Wie oft traten uns hier frühe schon vorgebrachte Bemerkungen entgegen, deren Tragweite der sie Aussprechende noch nicht bemaß und noch nicht bemessen konnte und deren Aeußerung uns jetzt wie eine Verkündigung der Erfassung eines wichtigen Begriffes dasteht, — wie oft hatten wir hier zunächst gleichsam nur hingeworfene Gedankenkörner zu beachten, die uns später als Theile einer fundamental gewordenen Lehre wieder ersichtlich waren; wie viele zunächst nur ungenügenden Erfolg gewährende Anläufe hatten wir zu verfolgen, solche zuerst ganz vereinzelt vorkommende, dann sich mehrende Körner zu einem Stein zu vereinigen, welcher, für eine gewisse Zeit wenigstens, als tauglich zur Begründung allgemeinerer Betrachtungen erscheine. Und wie fruchtbar wirkten dann Ansichten, die auf neu erfaßten und selbst noch bestreitbaren Gedanken beruhend bei Vielen, wenn gleich nur vorübergehende Zustimmung fanden, auch bei Solchen, die sie bekämpften, selbst wenn Diese sich des Einflusses jener Ansichten auf die Ausbildung ihrer eigenen nie bewußt wurden.

Zurückgetreten aus dem Kreise der jetzt noch Einfluß übenden Vorstellungen sind allerdings auch manche, welche früher als wichtige oder für Viele selbst als maßgebende erschienen: vorzugsweise solche, in welchen der Formalismus vorwaltete. Erhalten und durch die ihnen zu Theil gewordenen Abänderungen und Vervollständigungen gleichsam verjüngt haben sich andere und namentlich solche, welche aus der Berücksichtigung des Realen, aus der Erfassung des thatsächlichen Verhaltens der Körper und dem Bestreben, dem in dieser Richtung Erkannten einen allgemeineren Ausdruck zu geben, hervorgingen. Noch einmal würde ich, wäre die Anführung von Beispielen nöthig, an die Lehre von den zusammengesetzten Radicalen, dann an die von den mehrbasischen Säuren, an die Substitutions-Theorie

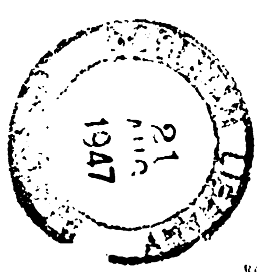
erinnern, aber so zahlreich drängen sich Belege für das eben Gesagte aus weiter zurückliegender wie aus uns näherer Zeit auf, daß ich hierbei nicht zu verweilen brauche.

Bei dem Streben, Theorien zu geben als Grundlagen für die Zusammenfassung von thatsächlich Constatirtem und als Ausgangspunkte für die Aufsuchung, als Leitfäden für die Auffindung von Thatsächlichem, — Theorien aufzustellen als allgemeinere Betrachtungen für erfahrungsgemäß Festgestelltes, welche Folgerungen gestatten, die wiederum erfahrungsgemäß zu prüfen seien, — bei diesem Streben hat die Chemie ihren Charakter als Erfahrungswissenschaft sich bewahrt, und sie wird sich ihn auch bei der Benutzung von Vorstellungen, die an sich jeder directen Controle durch Beobachtung oder Versuch unzugänglich sind, bewahren, so lange sie sich bewußt ist, daß diesen Vorstellungen nur in jenem Sinne eine Bedeutung zukommt. Jede von den Betrachtungsweisen, welche als s. g. Theorien in der Chemie nachhaltigeren Einfluß ausgeübt haben, knüpfte an eine erhebliche Vermehrung des empirischen Wissens an; der Sturz jeder, vorübergehend herrschend gewesenen Lehre wurde durch weitergehende Beachtung von schon früher Wahrgenommenem, durch Zufügung von neuem empirisch Erkennbarem herbeigeführt.

Noch hat sich für die Chemie keine Theorie ausgebildet, welche von einem bestimmten Princip ausgehend alle Resultate der Erfahrung als nothwendige Consequenzen aus dem ersteren in genügender Weise abzuleiten versuchen kann. Die Lehren, welche in der Chemie als theoretische bezeichnet werden, sind immer noch nur solche, die den nach einzelnen Richtungen hin in weiterem oder engerem Umfang von der praktischen Chemie erlangten Ergebnissen gemäß geformt für diese eine Zusammenfassung gewähren, oder ein Bild dafür, wie man diese als unter sich in Zusammenhang stehend denken könne. Für die Beziehungen zwischen mehreren Thatsachen wird ein Ausdruck gegeben, der sich bewähren kann für den Anschluß neu entdeckter oder selbst vorauszusehender an bereits festgestellte. Innerhalb jeder Abtheilung der Chemie kann noch eine neue Thatsache an sich

von großer Wichtigkeit sein, aber für eine Abtheilung der Chemie vor einer anderen hat jetzt, was die Auffassung neuer Thatsachen und die Entwirrung von vorher Zusammengeworfenem betrifft, vorzugsweise nach Dem, was für die Beziehungen zu anderen Thatsachen daraus hervorgeht, oder nach der gewöhnlichen Sprachweise unter dem theoretischen Gesichtspunkt, Interesse. Etwas unsymmetrisch hat sich in so fern die Chemie jetzt entwickelt, wie auch in der Hinsicht, daß die für das eine — trotz der Gewinnung neuer, die an sich nur künstliche Abgrenzung der organischen Chemie von der unorganischen mehr noch als vorher verwischender Erfahrungen, im Ganzen immer noch von dem anderen geschieden gehaltene — Gebiet unentbehrlich gewordenen Vorstellungen noch nicht in gleichem Grade auch auf dem anderen früher herrschend gewesene Vorstellungen und auf ihnen beruhende Ausdrucksweisen entbehrlich zu machen vermochten. Daß die Chemie bei weiterem Vorschreiten Standpunkte für noch umfassendere Betrachtungen gewinne, durch welche jetzt sich gegenüberstehende Ansichten ausgeglichen werden, jetzt nur in gezwungener Weise zu Deutendes eine einfachere Auffassung erhält, dürfen wir hoffen, wenn auch wohl für lange noch nicht auf die Gestaltung des Systemes der Chemie zu einem als abgeschlossen anzusehenden: als einem so weit in seinen Grundzügen ausgebildeten, daß von der Zukunft nur die Anwendung und Durchführung derselben in allen einzelnen Partien zu erwarten wäre.

Namenregister.



Kgl. Hofbuchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.





